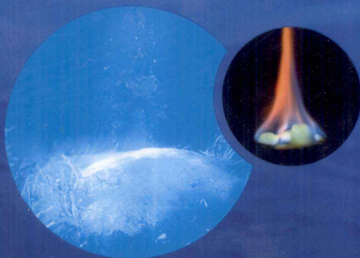
南海天然气水合物沉积物矿物学和地球化学

陆红锋　孙晓明　张　美　著





科学出版社

(P-2147.0101)

南海天然气水合物
沉积物矿物学和地球化学

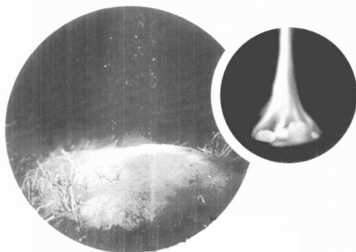
www.sciencep.com



定 价：78.00 元

南海天然气水合物
沉积物矿物学和地球化学

陆红锋　孙晓明　张　美　著



科学出版社
北　京

内 容 简 介

本书立足于南海最重要的天然气水合物成矿远景区——台西南海域的第一手原始沉积物样品，全面研究其泥质沉积物、沉积物顶空气、自生碳酸盐岩、自生黄铁矿等矿物学和地球化学特征，总结了南海台西南海域沉积速率、有机碳分布、烃类气体特征、自生碳酸盐岩和自生黄铁矿等与天然气水合物成藏相关的信息，揭示了南海台西南海域天然气水合物成藏的地质学证据和潜在的地球化学过程。

本书可供从事海洋地质、海洋矿产资源开发和天然气水合物研究的科技人员和高等院校相关专业师生参考，也可供对天然气水合物感兴趣的人士阅读。

图书在版编目（CIP）数据

南海天然气水合物沉积物矿物学和地球化学／陆红锋，孙晓明，张美著．—北京：科学出版社，2011

ISBN 978-7-03-031940-1

Ⅰ．南… Ⅱ．①陆…②孙…③张… Ⅲ．南海－天然气水合物－研究 Ⅳ．P618.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2011）第 152217 号

责任编辑：李 敏 李娅婷／责任校对：包志虹
责任印制：钱玉芬／封面设计：耕者设计室

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

双青印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2011 年 8 月第 一 版 开本：B5（720×1000）
2011 年 8 月第一次印刷 印张：15 3/4 插页：2
印数：1—1 000 字数：320 000

定价：78.00 元

前　言

能源，是人类社会赖以发展和进步的重要基础。在石油能源日渐枯竭的时代，寻找新的替代能源已成为各国政府日益迫切的需要。人类科技文明进步的副产物之一——环境日益恶化，已成为威胁人类生活的主要因素。因而，能源、发展和环境，成为人类社会进步要协调的重要对象。因此，寻找一种新型洁净能源，就成为当前处理上述三者关系的重要途径之一。天然气水合物（gas hydrate）作为一种全新的清洁能源，以分布广泛、资源量巨大、埋藏浅、规模大、能量密度高和洁净等特点成为地球上未来最大的能源库，其资源量大约相当于全世界已知煤、石油和天然气总量的两倍，据估算可以满足人类社会1000年的能量需求，故被誉为“未来能源、洁净能源和二十一世纪能源”。

天然气水合物的形成与分布主要受烃类气体来源和温度压力条件控制：充足的烃类气体来源、低温和高压条件。目前的调查显示，天然气水合物主要分布在两类地区，一类是水深为300～4000 m的海洋，主要分布在泥质海底，赋存于海底以下0～1500 m的松散沉积层中；另一类为高纬度大陆地区永冻土带和极地陆架海。

目前，海洋天然气水合物识别技术包括高分辨率多道反射地震、海底热流、海底摄像、地球化学异常探测、地质取样和钻探等。地震标志似海底反射（BSR）是目前识别海底天然气水合物常用的地球物理手段，但并不是所有的天然气水合物都存在BSR。在平缓的海底，即使有天然气水合物，也不易识别出BSR。此外，也不是所有的BSR都对应有天然气水合物，沉积物岩性变化（如硅质成岩作用和碳酸盐岩成岩作用等）也可能导致BSR。同时，深海钻探已证明，尽管绝大部分天然气水合物都成藏于BSR之上，但并不是所有的都如此。因此，BSR不能作为天然气水合物的唯一标志。除了地震手段之外，测

井也是地球物理学中识别天然气水合物的重要手段。天然气水合物研究的测井内容包括井径测量、自然伽马、自然电位、侧向测井、声速测井以及中子孔隙度等方面。

地球化学异常探测也是天然气水合物勘探的一种重要手段。天然气水合物矿区的烃类气体排溢往往引起烃类异常或其他异常效应。通过分析底质沉积物顶空气烃类气体含量、孔隙水及海底水样的甲烷浓度、Cl^-含量、$\delta^{18}O$、pH等地球化学指标，可以识别与天然气水合物有关的地球化学异常。另外，通过对海底热流、海底温度、海底地温梯度等参数的研究也可以分析天然气水合物成藏条件，反演天然气水合物稳定层厚度范围。

近年来，海洋天然气水合物调查研究发现，天然气水合物矿床往往与特定的海底地质地貌存在密切联系。自生碳酸盐岩、泥火山和冷泉生物群落等均被大量发现于天然气水合物成藏海域。例如，著名的东太平洋的美国俄勒冈外海水合物脊等地冷泉系统中相继发现了甲烷成因自生碳酸盐岩，它们以烟囱状、结壳状、结核状以及厚板状堆积体等各种形态出现，主要在天然气水合物伴生沉积物中形成。这类岩石的典型特点为$\sum CaCO_3$含量高、$\delta^{13}C$极度负值。自生碳酸盐岩是天然气水合物矿区的独特岩类，记录了天然气水合物稳定性、冷泉活动以及甲烷收支等信息。

海洋天然气水合物伴生沉积物中常出现的矿物还包括自生黄铁矿。天然气水合物沉积环境中的甲烷厌氧氧化和细菌硫酸盐还原过程往往产生大量硫化物，最后保留在沉积物中，主要为可溶性硫化物和黄铁矿。黄铁矿作为甲烷厌氧氧化和细菌硫酸盐还原过程共同作用的产物，广泛发育于天然气水合物释放背景下的沉积物中。以往的研究显示，天然气水合物系统中的自生黄铁矿具有各种形态，常见的有长管状（柱状）和草莓状集合体，并具有异常的硫同位素特征。硫同位素偏正的特点可能与较强的甲烷厌氧氧化和更高的甲烷含量密切相关。黄铁矿作为大陆边缘海常见的一种矿物，已为大家所认识，但是作为天然气水合物系统中一种特征矿物，人们还存在不同的看法。有人认为自生黄铁矿是海洋中常见矿物，不能作为一种典型矿物用于天然气水合物探测。但是作为一种自生矿物，黄铁矿确实经常在天然气水合物



系统中出现，无疑可以作为一种参数来进行研究，揭示它在天然气水合物系统中的存在意义，以指导找矿。

当前，天然气水合物是国际地学的研究热点，已探明全球有超过80处存在天然气水合物，并在超过19个地区获得了天然气水合物样品。自20世纪90年代以来，世界各国对潜力巨大的新型能源——天然气水合物的研究作了大量投入，已经取得了重大进展。1995年，美国在海上钻井平台（ODP）第164航次中，率先在布莱克海台取得了天然气水合物样品。美国参议院委员会在1998年5月一致通过1418号议案“天然气水合物研究与资源开发计划”，把天然气水合物资源作为国家发展的战略能源列入长远计划。1995年日本专门成立了甲烷水合物开发促进委员会，制定了研究开发的“五年计划”。此外，印度、韩国、俄罗斯、加拿大、德国、墨西哥等国也对天然气水合物进行了调查和研究，并取得了许多成果。天然气水合物在各国能源战略发展中的重要地位可见一斑。我国自20世纪80年代末开始关注天然气水合物，研究上一直紧跟国际步伐。1999年，我国开始了天然气水合物资源调查，在南海北部的西沙海槽、东沙群岛南部、台西南海域等地开展了地质、地球物理和地球化学调查，初步圈定了南海BSR分布情况，发现了与天然气水合物有关的各种地质和地球化学异常。2002～2003年，广州海洋地质调查局“海洋四号”调查船在南海北部东沙群岛－台西南海域发现甲烷成因自生碳酸盐岩结壳和冷泉生物群落。2004年，中德合作的SO－177航次在台西南海域也发现了大量的自生碳酸盐岩结壳和大面积的菌席、双壳类。在南海开展的一系列调查工作也都显示了南海北部存在明显的天然气水合物成矿的各种地质特征。更令人振奋的是，2007年我国在南海神狐海域首次成功获得天然气水合物实物，南海存在天然气水合物的各种科学判断得到了证实。而南海天然气水合物赋存最有利的台西南海域，虽然仍未能进行实地钻探，但已经成为南海当前的研究热点。

南海台西南海域是中国南海最重要的天然气水合物赋存远景区之一，以往的地球物理调查显示，该海域发育有良好的似海底反射特征。本书主要对南海台西南海域表层沉积特征进行研究，运用先进的测试手段，从沉积物的化学组分、沉积速率、有机碳含量、全岩碳氧同位

素、顶空气组成、硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面、自生碳酸盐岩和自生黄铁矿等方面着手，研究其中蕴涵的各种矿物学、地质地球化学特征，总结和提炼研究区天然气水合物赋存的直接证据，着重揭示南海台西南海域天然气水合物成藏的各种地球化学过程和地质征兆，期望能为我国南海天然气水合物研究提供参考，同时也期望能对普及天然气水合物知识起到抛砖引玉的作用。

本书研究工作由国家自然科学基金重点项目（编号：40730844）、“天然气水合物资源勘查与试采工程”（“127 工程”）国家专项（编号：GZH201100305-06-06）、国家自然科学基金委员会“南海深海过程演变”重大研究计划、中国地质调查局“我国海域天然气水合物资源综合评价及勘探开发战略研究”项目（编号：GZH200200203）、国家重点基础研究发展计划（“973”计划）项目（编号：2009CB219502）、国际海底区域研究开发“十一五”项目（编号：DYXM-115-02-1-11）、高等学校博士学科点专项科研基金（20090171120019）、中央高校基本科研业务费专项资金（编号：09lgpy09）和中国科学院边缘海地质重点实验室开放研究基金课题（编号：MSGL08－01，MSGLCAS03－4）联合资助。本书研究工作是在广州海洋地质调查局于南海取获样品的基础上开展的，感谢广州海洋地质调查局金庆焕院士、黄永样和杨胜雄总工程师、张光学教授级高级工程师等对本书研究工作的关心和支持，感谢本书研究样品的航次取样工作人员；感谢广州海洋地质调查局实验测试所的刘坚所长、陈道华副所长和陈芳教授级高级工程师对本书研究工作的支持。此外，广州海洋地质调查局实验测试所的程思海、张欣、郑凯清、廖志良、黄雪华、蒋慧英等相关测试人员帮助完成了本书沉积物样品的化学分析工作，中山大学吴仲玮博士协助完成了黄铁矿的形貌观察，在此一并致谢！

受作者水平所限，书中不足之处在所难免，恳请读者批评指正！

作　者

2011 年 3 月于广州

目　录

第1章　天然气水合物

1.1　天然气水合物概况

早在19世纪初，天然气水合物（gas hydrate）就在实验室被人工合成。英国科学家Davy于1810年在伦敦皇家研究院首次合成了氯气水合物。在这一成功的实验之后，各种天然气水合物也相继被合成出来。1965年，真正自然状态下形成的天然气水合物首次被发现于西伯利亚的梅索亚哈气田，之后在阿拉斯加和北美洲等高寒地区也相继被发现。苏联科学家Trofimuk等（1979）研究认为，海洋是天然气水合物形成的最佳场所。1979年，国际深海钻探计划（DSDP）在美国东海岸的大西洋海域和东太平洋的中美洲海槽钻探中首次发现了海底天然气水合物的存在。迄今为止，人们在全球范围内已经发现了超过80处的天然气水合物矿点。

天然气水合物是一种由天然气和水分子组成的固体物质，具有独特的笼型结构，通常呈现白色冰状的外貌，故又称为可燃冰。天然气水合物的笼型结构是水分子在低温高压下形成的一种刚性多面体结构，其内部可以捕获客体烃类气体（主要为甲烷），外部是水分子构成的五角十二面体、十六面体和二十面体，是包笼甲烷、乙烷等烃类气体的主要结构。天然气水合物不同于一般的晶体化合物，它只是简单的分子物理组合，主体、客体分子之间没有连接的化学键，因此不具有严格的理论化学式，通常以$M \cdot nH_2O$表示，M代表气体分子。研究表明，天然气水合物中的烃类分子主要为甲烷，还可以存在乙烷、丙烷、异丁烷和异戊烷等烃类分子，非烃类分子含量很少，主要有N_2、CO_2、H_2S等。根据天然气水合物晶格空位和形态的变化，其结构类型主要有三种：Ⅰ型、Ⅱ型和H型（图1-1）。Ⅰ型结构天然气水合物为立方结构，仅能容纳甲烷、乙烷烃类小分子以及N_2、CO_2、H_2S等非烃类分子，其中以甲烷为主，其他气体分子的含量很低。该结构每个晶胞含有46个水分子，并包含最多8个直径小于0.58nm的甲烷、乙烷及其他非烃类气体。Ⅰ型天然气水合物的理想化学式为$CH_4 \cdot 5.75H_2O$。Ⅱ型结构天然气水合物为菱形晶体结构，除了容纳甲烷、乙烷外，还能容纳丙烷和异丁

烷等较大的气体分子。Ⅱ型结构的每个晶胞含有136个水分子，最多可含24个直径为0.59～0.69nm的气体分子，其理想的化学式为M·5.67H_2O。H型结构天然气水合物为六方晶体结构，除了能容纳Ⅱ型结构天然气水合物所能容纳的烃类分子外，还能容纳异戊烷和其他直径为0.75～0.86nm的较大的烃类分子。研究表明，Ⅱ型和H型结构的天然气水合物比Ⅰ型的要稳定得多，但自然界的天然气水合物以Ⅰ型为主（Ripmeester et al.，1987）。Ⅰ型天然气水合物主要含甲烷气体，因此又被称为甲烷水合物或甲烷冰，同时也是人们研究的焦点。

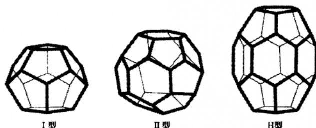


图1-1　天然气水合物Ⅰ型、Ⅱ型和H型结构模型（Sassen，1997）

Ⅰ型结构天然气水合物的笼型结构，主要由具氢键的水分子组成，46个水分子组成2个小的十二面体笼架和6个较大的四面体笼架（图1-2），使得其中可以包含8个甲烷气体分子。根据Ⅰ型结构天然气水合物的理论分子式，Kvenvolden（1993）认为，在标准温度压力的条件下，1m^3体积的甲烷水合物大约可以分解出164m^3的甲烷气体和0.8m^3水体（图1-3），这是相当可观的甲烷储存数量。Ⅱ型和H型天然气水合物晶体结构中含有更多的其他气体分子，可以推断相同体积的天然气水合物中，Ⅱ型和H型释放的甲烷体积要比Ⅰ型少。

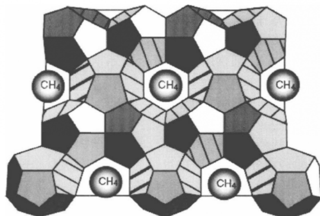


图1-2　Ⅰ型结构天然气水合物（Lorenson and Collett，2000）

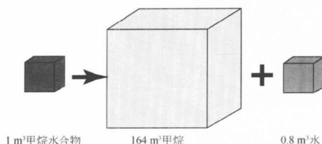


图 1-3 标准温压下天然气水合物分解示意图（Kvenvolden，1993）

在自然界产出的天然气水合物中，主要以 I 型结构为主，甲烷占了烃类气体总量的99%以上，常见的非烃类气体为少量的 CO_2 和 H_2S，不过在美国俄勒冈外海的卡斯卡迪亚大陆边缘发现存在 H_2S 含量高达 10% 的 I 型天然气水合物（Kastner et al.，1998）。在墨西哥湾（Brooks et al.，1984）、里海（Yefremova and Gritchina，1981；Ginsburg et al.，1992）和加拿大西北地区麦肯齐三角洲发现的天然气水合物中，除了甲烷外，还含有大量的乙烷和丙烷，属于Ⅱ型结构的天然气水合物。而 H 型结构的天然气水合物仅仅在墨西哥湾被发现（Sassen and MacDonald，1994）。根据烃类气体的组合以及甲烷的碳同位素特点，可以识别天然气水合物中烃类气体的来源。研究表明，I型结构天然气水合物的气源为生物成因，Ⅱ型和 H 型则为热解成因气源的天然气水合物。生物成因的天然气水合物中甲烷比例大于 99%，碳同位素比值 $\delta^{13}C_{PDB}$ 常常低于 −60‰，甲烷主要来自生物诱发的产甲烷作用，在这个过程中有机质来源的 CO_2 被还原成甲烷。生物成因气源的天然气水合物的主要产地为美国东南远海的布莱克海台（Blake Ridge）、俄勒冈外海东北太平洋的水合物脊（Hydrate Ridge）、西北太平洋边缘海鄂霍次克海（Okhotsk）、黑海（Black Sea）、秘鲁边缘海等。而 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值大于 −60‰的甲烷与相对分子质量较大的乙烷、丙烷以及大分子烃类气体组成的水合物，主要来自热解成因气源，典型的产地有墨西哥湾、里海等。表 1-1 总结了世界各个主要产地的天然气水合物的甲烷含量和碳同位素组成。由表可知，生物成因天然气水合物占了绝大多数。

表 1-1 世界各地天然气水合物甲烷含量与碳同位素组成

位置	CH_4/%	$\delta^{13}C_{PDB}$/‰	资料来源
美国东南外海布莱克海台			
DSDP 76 航次	>99	−68.0	Brooks et al.，1983
ODP 164 航次	>99	−65.8 ~ −70.7	Lorenson and Collett，1999

续表

位置	CH_4/%	$\delta^{13}C_{PDB}$/‰	资料来源
秘鲁外海，秘鲁－智利海沟			
ODP 112 航次	>99	－65.0，－59.6	Kvenvolden and Kastner，1990
加利福尼亚北部外海			
埃尔河盆地	>99	－69.1～－57.6	Brooks et al.，1991
俄勒冈外海			
ODP 146 航次	>99	－64.5～－67.5	Kastner et al.，1998
水合物脊	>99	－62.4～－71.5	Suess et al.，1999
黑海	>99	－63.3，－61.8	Ginsburg et al.，1990
鄂霍次克海	>99	－64.3	Ginsburg et al.，1993
贝加尔湖	>99	－57.6～－68.2	Kuzḿin et al.，1998
挪威外海			
哈康－莫斯比（Haakon-Mosaby）泥火山	>99	－56～－61.9	Ginsburg et al.，1999；Lein et al.，1999
墨西哥湾			
DSDP 96 航次	>99	－71.3	Pflaum et al.，1986
Garden Banks	>99	－70.4	Brooks et al.，1986
Green 峡谷	>99	－69.2，－66.5	Brooks et al.，1986
Green 峡谷	62，74，78	－44.6，－56.5，－43.2	Brooks et al.，1986
密西西比峡谷	97	－48.2	Brooks et al.，1986
里海	59～96	－44.8～－55.7	Ginsburg et al.，1992
危地马拉外中美洲海沟			
DSDP 84 航次	>99	－43.6～－36.1	Kvenvolden et al.，1984
DSDP 84 航次	>99	－46.2～－40.7	Brooks et al.，1985
加拿大麦肯齐三角洲	>99	－39.8～－45.5	Lorenson et al.，1999

目前，天然气水合物中甲烷的含量都是通过估算的方式得出的，虽然具有一定的误差，但是这些估算均表明甲烷的含量是十分巨大的（Kvenvolden，1999）。20 世纪 80 年代末期，Kvenvolden（1988）和 MacDonald（1990）两人独立估算的全球天然气水合物中甲烷碳含量分别为 11 000Gt 和 12 000Gt（$1Gt = 10^{15}g$），估算结果非常接近。1990 年之后，出现了更新的天然气水合物甲烷碳含量结果，估算过程中考虑了更多的因素，如压力、温度、热梯度和沉积物孔隙度等限制天然气水合物形成的条件。Gornitz 和 Fung（1994）认为，全球天然气水合物中隐含的碳含量为 14 000G～75 000Gt。Harvey 和 Huang（1995）计算的全球海洋中

天然气水合物的甲烷碳含量高达 24 000 Gt。其他的估算结果还有 Holbrook 等（1996）的 3000Gt、Dickens 等（1997）的 1000G ~ 10 000Gt、Makogon（1997）的 8000Gt 等。最佳估算范围为 1000G ~ 24 000Gt，多数估算值在 10 000Gt 左右，超过全球碳循环总量的两倍，这个资源量是十分巨大的。

天然气水合物赋存的理想温度为 0 ~ 10℃，压力在 10MPa 以上。海洋环境中，天然气水合物一般出现在底层水温接近 0℃、水深 300 ~ 3000m 的海洋环境。根据地热梯度计算，天然气水合物形成的最低底界为陆地表面和海底表面以下 2000m 的深度位置。目前发现的天然气水合物均在 1000m 深度以内。天然气水合物形成所需的甲烷主要有两种来源，一种是生物成因气，是有机质来源的 CO_2 被细菌还原而成；另一种为热解成因气，是在较高温度（100℃）和较大深度下的有机质热降解和裂解而成。自然界中天然气水合物主要由生物成因气形成。目前认为甲烷主要通过三种机制在沉积物中运移：溶解于孔隙水运移、强烈气体流形式运移和扩散模式运移（Ginsburg，1998）。当甲烷运移到沉积物中有利于天然气水合物形成的地球化学区域时形成天然气水合物，而天然气水合物形成的数量则取决于甲烷的饱和度。

天然气水合物的稳定性常常受温度、压力、地温梯度、气体组成、孔隙水盐度等条件的控制（图 1-4 和图 1-5）。在地表温度低于 0℃ 的两极大陆永冻土

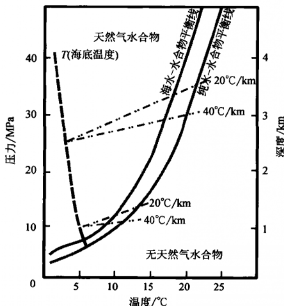


图 1-4 天然气水合物稳定条件示意图（Ginsburg and Soloviev，1997）

带地区，甲烷水合物的赋存深度上限约为150m；海洋环境中，天然气水合物出现在底层水温接近0℃、水深超过300m的沉积环境中（图1-5）。Max和Lowrie（1996）的研究表明，在甲烷－纯水体系中，加入少量其他气体（乙烷、二氧化碳或硫化氢）时，水合物－气体相界向右漂移（图1-5），适应的温度范围增大，使得天然气水合物稳定性增强，天然气水合物的稳定带宽度也随之增加。同时，沉积环境的温度增加或压力的下降将会导致天然气水合物稳定域（gas hydrate stable zone，GHSZ）底界上移、厚度减小，如构造运动、海平面下降都会引起天然气水合物稳定性被破坏而分解。

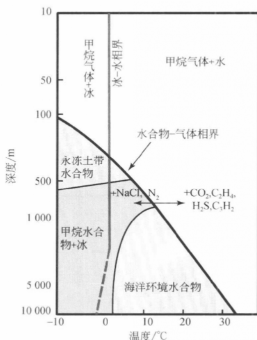


图1-5　天然气水合物相图（Max and Lowrie，1996；McDonnell et al.，2000）

1.2　天然气水合物的识别标志

目前，常常利用三种证据来识别天然气水合物的存在，分别是地质学、地球化学和地球物理特征。地质学特点包括沉积物特征、地层学、气体运移途径等；地球化学方面的手段主要是研究孔隙水化学组成和烃类气体组成（成分及同位素）；地球物理识别主要通过地震反射剖面和各种测井（well logs）特征来进行。

1.2.1　地质标志

天然气水合物的存在会改变其周围沉积物的孔隙度和渗透性，海底表面通常存在一些明显的麻坑（pock mark）、泥质丘甚至泥火山（mud volcano）。这是因为赋存天然气水合物的沉积物中富含烃类的流体活动非常活跃（由天然气水合物稳定性周期变化引起），富含烃类的流体持续向海底排溢形成了特殊的海底泄气地貌（图 1-6）（赵省民等，2000）。大量富含甲烷的流体在海底排溢的现象，在天然气水合物产出地水合物脊、布莱克海台和墨西哥湾、地中海等地均有发现，大量双壳类、管状蠕虫和菌席伴生在排溢口，形成典型的冷泉（cold seeps）生态系统。冷泉是一种水气（以烃类气体为主）混合的海底排泄现象，流体温度与海水相近，并广泛发育于活动和被动大陆边缘，尤其是天然气水合物赋存的地区。冷泉按其排溢速度可分为喷溢型快速冷泉（venting）和渗漏型慢速冷泉（seepage）。快速冷泉由于携带大量的沉积物，形成独特的泥火山地貌。泥火山是以泥、水和气向海底喷溢的快速冷泉的主要表现形式。慢速冷泉由于排溢速度相对缓和，在海底常形成麻坑等泄气地貌。冷泉和泥火山两者在天然气水合物区出现的频率不一，但都是识别天然气水合物是否存在的一种重要标志。

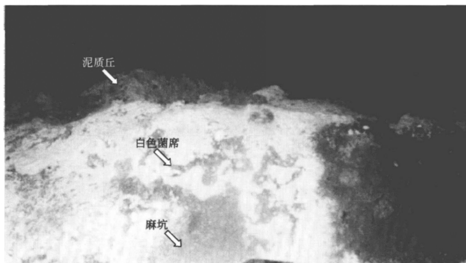


图 1-6　天然气水合物赋存区海底泄气地貌（Torres et al.，1999）

在取获的沉积岩心中，由于天然气水合物的快速分解，产生的甲烷气体和水导致岩心常发育气体膨胀裂隙、卷层状结构，甚至出现流体化粥状沉积物（图 1-7），

这也是天然气水合物存在的一种沉积物迹象。碳酸盐岩是天然气水合物赋存区沉积物中常见的一种自生岩类，常常在沉积物表面或内部以结壳状、团块状的形式出现（图 1-8），并与冷泉环境关系密切。冷泉携带的甲烷在沉积物中向上运移过程中，经历了微生物作用而转化为 CO_2 或 HCO_3^-，从而在海底表面或沉积物内部形成丰富的碳酸盐岩沉积，岩石典型特点为 $\sum CaCO_3$ 含量高、$\delta^{13}C_{PDB}$ 极度负值（< -35‰）和正的 $\delta^{18}O_{PDB}$ 值，反映了天然气水合物沉积环境中的独特生物地球化学过程，是天然气水合物赋存区的独特岩类。Bohrmann 等（1998）认为，天然气水合物的分解与自生碳酸盐岩的形成存在联系，天然气水合物分解而来的甲烷气体在向上排溢的过程中经历了细菌的厌氧氧化，是自生碳酸盐岩形成的主要驱动力和物源。这已经被许多事实所验证，在水合物脊、布莱克海台、墨西哥湾、鄂霍次克海等天然气水合物区伴生的沉积物中，普遍出现大量的自生碳酸盐岩。碳酸盐岩已经成为识别海底天然气水合物赋存远景的有效参数之一。

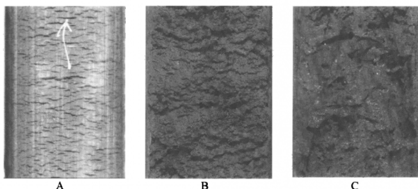


图 1-7　柱状岩心中天然气水合物分解后的沉积物结构

[Shipboard Scientific Party (ODP204), 2003]

A. 气体膨胀裂隙；B. 卷层状结构；C. 粥状沉积物

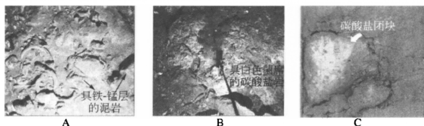


图 1-8　天然气水合物沉积环境的自生碳酸盐岩形态

[Greinert et al., 2001; Shipboard Scientific Party (ODP204), 2003]

A. 沉积物表面碳酸盐岩碎块；B. 沉积物表面的碳酸盐岩结壳；C. 沉积物岩心中的碳酸盐岩团块

深海的滑塌或滑坡同样为天然气水合物的识别提供了参考性的作用。海底滑塌与天然气水合物之间的关系最初被 Mclver 所识别（Mclver，1977，1982），当天然气水合物稳定性因赋存环境的突然变化而被破坏时，释放大量气体形成超压状态，累积到一定程度后突然释放，使得沉积物脆弱部位发生崩塌以及引起海底滑坡（图 1-9）。非洲西南大陆斜坡和海台的滑坡（Summerhayes et al.，1979）、美国大西洋大陆边缘的滑塌（Carpenter，1981）、布莱克海台的坍塌结构（Dillon et al.，1998）、挪威外海的滑塌（Jansen et al.，1987；Bugge et al.，1987）、英国哥伦比亚海湾的海底断块（Bornhold and Prior，1989）以及阿拉斯加波弗特海大陆边缘的海底大型滑坡和滑塌（Kayen and Lee，1991），都可能与天然气水合物的不稳定有关。海底结构的显著性破坏，可能指示了大型天然气水合物矿藏的存在。

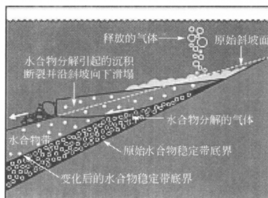


图 1-9　海底滑坡与天然气水合物分解关系示意图（Mclver，1982）

1.2.2　地球化学标志

沉积物孔隙水的 Cl^- 浓度异常是天然气水合物赋存的一个重要标志。天然气水合物形成时，大量的水分子被用于形成天然气水合物晶格，而 Cl^- 等离子则被大量排斥（Kvenvolden and Lorenson，2001），形成了沉积物中越接近天然气水合物 Cl^- 浓度越低的变化趋势。在 DSDP67 航次期间，Hesse 和 Harrison（1981）首次在危地马拉外海的站位发现，随深度加大，孔隙水的 Cl^- 浓度由 19‰明显下降到天然气水合物带的 9‰。目前，天然气水合物赋存沉积物中孔隙水 Cl^- 浓度随深度降低的趋势在布莱克海台（Kvenvolden and Barnard，1983；Jenden and Gieskes，1983；Paull et al.，2000）、危地马拉外海（Kvenvolden and McDonald，

1985；Hesse et al.，1985）、秘鲁外海（Kvenvolden and Kastner，1990）、卡斯卡迪亚大陆边缘（Whiticar et al.，1995）和麦肯齐三角洲（Cranston，1999）均有出现。孔隙水的淡化是天然气水合物存在的重要标志。

孔隙水氧同位素变化同样给我们提供了另一个识别天然气水合物赋存的参数。由于天然气水合物结合的水体富含^{18}O，因此其分解的水体的氧同位素组成（$\delta^{18}O$）偏大。Hesse 和 Harrison（1981）在 DSDP67 航次发现了孔隙水 $\delta^{18}O$ 随深度增加而从 0 增长至 2.6‰的现象，明显是天然气水合物分解的重氧水体影响所致。在秘鲁外海（Kvenvolden and Kastner，1990）、布莱克海台（Matsumoto and Borowski，2000）的天然气水合物环境的沉积物孔隙水中同样观察到了氧同位素组成变重的现象。

此外，沉积物甲烷异常往往跟下伏沉积物存在巨大的甲烷源有关。一般来说，天然气水合物赋存区的沉积物或海底表层具有明显的甲烷浓度正异常，这是由水合物存在稳定性平衡而分解大量的甲烷气体排溢所导致。因此，分析沉积物中甲烷的含量及组成，可以识别天然气水合物的形成。而孔隙水 SO_4^{2-} 浓度的变化，同样为识别天然气水合物提供了有力的地球化学标志。

1.2.3 地球物理标志

到目前为止，地球物理勘探仍然是识别天然气水合物的最重要手段。大多数海底天然气水合物都是通过地震剖面中的 BSR（bottom-simulating reflector）特征识别出来的。BSR 被称为似海底反射，是发射地震剖面上特征的、近似平行海底展布的反射层，通常与沉积层面斜交。BSR 是沉积物中天然气水合物层与其下伏游离气体带之间存在波阻抗差异所导致的，声波在天然气水合物层的传输速度比游离气带高，两者的差异在地震剖面上表现为一条近似平行海底表面的 BSR 界面，记录了水合物层与游离气体带之间的分界面，同时也是天然气水合物稳定域的底界（图 1-10）。地震剖面中的空白带（blanking zone）通常是与 BSR 相伴生的反射特征，在反射剖面上表现为均匀反射或空白反射，这是由天然气水合物对沉积物胶结而使声学响应呈均一化导致的。此反射带垂直向上与海底沉积层呈逐渐过渡，往下以 BSR 为界与下伏游离气体带呈现突变接触（赵省民等，2000）。此外，天然气水合物底界的地震反射特征为极性反转，是与 BSR 和空白带相伴生的另一个地震反射特征，表现为 BSR 层的反射极性与海底反射极性相反。这是由下伏游离气体的波阻抗小于天然气水合物稳定域波阻抗导致的，极性反转是识别 BSR 真实性的关键所在。

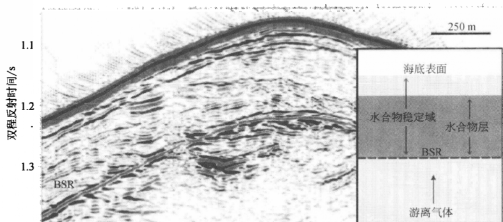


图 1-10 天然气水合物沉积序列中典型的 BSR 及其形成示意图

除了地震剖面外，测井也是天然气水合物勘探和评价的主要手段（Kvenvolden and Grantz，1990）。天然气水合物研究的测井内容包括井径测量、自然伽马、自然电位、侧向测井、声速测井以及中子孔隙度等方面（Goodman，1980）。图 1-11 是阿拉斯加北坡的一个含天然气水合物钻井的测井曲线，可以看出，水合物层位的各个测井参数均有特征性的变化，指示了天然气水合物层位的存在。井径在天然气水合物层段因钻探过程中天然气水合物分解而增加；自然伽马在天然气水合物层段表现为箱式降低，沉积层的自然伽马能量的强弱与黏土含量有

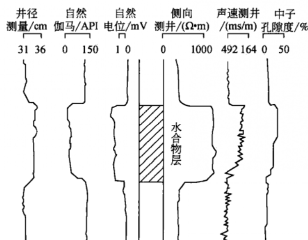


图 1-11 天然气水合物的测井响应（赵省民等，2000）

关，而在天然气水合物层位天然气水合物占有很大的比例使得黏土含量相对减少、自然伽马降低；自然电位因天然气水合物分解导致离子浓度下降而下降；侧向测井在天然气水合物层位呈现急剧的箱式增高，这是由天然气水合物层的流体运移受阻而使该层位电阻增加所致；天然气水合物层段的声速时差值（Δt）也出现降低的情况，根据 $\Delta t = 1/v$，由于天然气水合物层的声速 v 增大，从而使得 Δt 变小；此外，天然气水合物层的中子孔隙度出现增大的现象，也是天然气水合物层位独特的参数之一。测井和地震剖面结合运用，提供了一种识别天然气水合物的重要工具，是今后评价全球天然气水合物储量的主要途径。

1.3 全球天然气水合物分布

1980 年，Kvenvolden 和 Mcmenamin 首次研究了全球天然气水合物分布情况，根据地球物理特征和地球化学证据圈划出了 14 处天然气水合物的产出地点，其中 9 处在海洋环境，5 处在大陆内部。到 1988 年，天然气水合物的产出地点猛增到 36 处，海洋环境中的产出地占了 30 个，而陆地环境为 8 个（Kvenvolden，1988）。1993 年，Kvenvolden 等总结出了 47 个天然气水合物的全球产出地点，其中 14 个地点已经取获了天然气水合物实物。目前，已探明全球超过 80 个地区存在天然气水合物，并在超过 19 个地区获得了天然气水合物样品（Kvenvolden and Lorenson，2001）。

天然气水合物主要分布在全球的大陆边缘海环境以及极地永冻土带，主要分布在太平洋和大西洋的边缘海（图 1-12）。太平洋地区的天然气水合物站位一共有 35 个，大西洋有 19 个，这两个地区是目前全球发现和预测的天然气水合物站位最多的地区。其余的天然气水合物站位分布情况为印度洋和北冰洋地区各有 3 个站位，南极洲范围有 4 个站位，内陆环境有 8 个站位，而内海和湖泊则有 4 个位置有天然气水合物产出。全球获得天然气水合物实物的站位给出了自然界存在天然气水合物最直接的证据，而其余通过 BSR、海底滑坡、测井、甲烷异常和孔隙水 Cl^- 离子异常等证据推测的天然气水合物产出地，也大大地显示了全球的天然气水合物储量是十分可观的。

全球天然气水合物的分布和指示证据如表 1-2 所示。从海洋沉积物中首次直接观察到天然气水合物实物是在 1974 年，Yefremova 和 Zhizhchenko（1974）在黑海沉积物表面发现了晶体状的天然气水合物。随后，国际深海钻探项目（DSDP 和 ODP）通过钻探方式在 9 个站位获得了天然气水合物实物，分别为日本外海（2 个）、秘鲁、哥斯达黎加、危地马拉、墨西哥、墨西哥湾南部和东南部以及美国西部海区；通过活塞取样器、重力取样器、拖网取样等方式也在 8 个位置的海





图 1-12 全球天然气水合物产地分布图（Kvenvolden and Loreusou，2001）

表 1-2 全球天然气水合物产地分布及指示证据（Kvenvolden and Loreusou，2001）

位置	证据	水深或所处沉积物深度/m	样品描述
太平洋地区			
巴拿马	BSR	—	—
哥斯达黎加外中美洲海沟	BSR，天然气水合物实物	3099～3306/119～319	分散状、薄片状
尼加拉瓜外中美洲海沟	BSR	—	—
危地马拉外中美洲海沟	BSR，天然气水合物实物	2010～2347/368～404	沉积物中呈包裹状、充填泥岩空隙
墨西哥外中美洲海沟	BSR，天然气水合物实物	1761～2883/89～364	层状、包裹体状
墨西哥加利福尼亚湾	BSR	—	—

续表

位置	证据	水深或所处沉积物深度/m	样品描述
美国加利福尼亚州外埃尔河盆地	BSR，天然气水合物实物	510～642/0～2.8	层状，结核状
美国俄勒冈外卡斯卡迪亚盆地（包括水合物脊）	BSR，天然气水合物实物	600～647/0～19	层状、集合体、块状
加拿大外卡斯卡迪亚盆地	BSR	—	—
英属哥伦比亚海湾	海底滑塌	—	—
东阿留申海沟	BSR	—	—
中阿留申海沟	BSR，Cl^-异常	—	—
白令海	VAMPs	—	—
白令海峡	BSR	—	—
美/俄阿拉斯加瓦纳林岛边缘	BSR	—	—
俄罗斯 Shirshov 海台	BSR	—	—
鄂霍次克海幌筵岛	天然气水合物实物	768/1.8	层状
鄂霍次克海萨哈林岛	天然气水合物实物	710/0.3～2	层状
日本网走外海	BSR	—	—
日本海	Cl^-异常，BSR，天然气水合物实物	2571/68	微小结晶状
日本津轻海峡	BSR	—	—
駄粗海沟	BSR	—	—
日本南海海槽	BSR，天然气水合物实物	4684/90～140	碎片状
日本四国岛南部外海	BSR，天然气水合物实物	—	—
日本室户海沟	BSR	—	—
日本御前崎山甲外雄野滩	BSR，CH_4，Cl^-异常	—	—
日本千叶盆地	BSR	—	—
日本千岛海沟	BSR	—	—
新西兰希库朗伊海沟	BSR	—	—
智利外秘鲁－智利海沟	BSR，CH_4，Cl^-异常		

续表

位置	证据	水深或所处沉积物深度/m	样品描述
秘鲁外秘鲁－智利海沟	BSR，天然气水合物实物	3820～5070/99～166	碎片状、颗粒状
中国南海台西南海域	BSR	—	—
澳大利亚外塔斯曼海	BSR	—	—
帝汶海沟	BSR	—	—
印度尼西亚西里伯斯海	BSR	—	—
印度洋			
阿曼湾	BSR	—	—
印度外阿拉伯海	BSR	—	—
孟加拉湾	BSR	—	—
大西洋			
阿根廷盆地中部	BSR	—	—
巴西亚马孙河冲积扇	BSR	—	—
巴西佩洛塔斯盆地	BSR	—	—
巴巴多斯海台	BSR	—	—
南加勒比海	BSR	—	—
哥伦比亚盆地	BSR	—	—
墨西哥湾西部	BSR，天然气水合物实物	530～2400/0～20	结核状、层状、片状、丘状
墨西哥湾北部	天然气水合物实物	—	结核状、层状
布莱克海台	BSR，滑塌，天然气水合物实物	2170～3191/0～260	片状、结核状、脉状、块状
美国东部卡罗来纳海沟	BSR	—	—
美国东部陆隆	BSR	—	—
加拿大纽芬兰外海	BSR	—	—
挪威外海 Storegga 陆坡	BSR，滑塌，CH_4，Cl^-异常	—	—
巴伦支海	BSR	—	—
斯瓦尔巴特群岛外海	BSR	—	—

续表

位置	证据	水深或所处沉积物深度/m	样品描述
哈康－莫斯比泥火山	天然气水合物实物	1255/0～3	板状、包裹状
爱尔兰西南外海	地球物理	—	—
非洲西南外海	滑塌	—	—
尼日利亚外海	天然气水合物实物	561～770/0～4.6	结核状、分散状
北冰洋			
阿拉斯加北部波弗特海	BSR、滑塌	—	—
加拿大北部波弗特海	测井	—	—
加拿大斯维尔德鲁普盆地	测井	—	—
南极洲范围			
威尔克斯地盆地	BSR	—	—
罗斯海	CH_4，Cl^-异常	—	—
威德尔海	BSR	—	—
设得兰边缘	BSR	—	—
内海和湖泊环境			
黑海	天然气水合物实物	2052/0.7～2.2	脉状
里海	天然气水合物实物	475～600/0～1.2	夹层状
贝加尔湖	BSR，天然气水合物实物	1433/121～161	分散颗粒状
地中海	CH_4，Cl^-异常	—	—
土耳其库拉泥火山	天然气水合物实物	1700/（缺）	（缺）
内陆环境			
阿拉斯加北部	测井	—	—
加拿大北部麦肯齐三角洲	测井，天然气水合物实物	不适用/887～920	分散状
北极群岛	测井	—	—
俄罗斯梅索亚哈气田	CH_4	—	—
蒂曼伯朝拉地区	地质资料解释	—	—
西伯利亚西部地台	地质资料解释	—	—
东西伯利亚克拉通	地质资料解释	—	—
西伯利亚东北部	地质资料解释	—	—

底表面取获了天然气水合物实物，这几个地区为黑海、里海、鄂霍次克海、加利福尼亚州北部外海、俄勒冈外海、挪威外海和墨西哥湾北部陆坡。墨西哥湾北部主要分布了生物成因气源水合物和热解气源水合物，DSDP96 航次在一个站位取到了天然气水合物，在 13 个重力活塞岩心中也发现了天然气水合物，甚至用抓斗的形式都取获了天然气水合物实物，可见该地区天然气水合物分布是十分广泛的。在 DSDP67 和 84 航次期间，在危地马拉外海发现了天然气水合物，主要出现在沉积物岩心中。美国东南外海的布莱克海台，是天然气水合物赋存的重要地点，在 DSDP76 和 ODP164 航次的调查中发现大量的天然气水合物出现在取样岩心里。俄勒冈外海的卡斯卡迪亚大陆边缘的天然气水合物脊也是目前研究天然气水合物的一个重要海域，天然气水合物分布广泛，在沉积物内部和表面均有出现，并分布了大量的与天然气水合物分解有关的碳酸盐岩类，ODP146 航次在该海域通过钻探和拖网取样方式获得了大量天然气水合物实物。在里海南部，在 24 个沉积物岩心中均发现了天然气水合物，也表明该地区天然气水合物分布普遍。另外，鄂霍次克海、挪威外海的哈康 - 莫斯比（Haakon-Mosby）泥火山的表层沉积物均含有大量的天然气水合物实物，证实了这两个地区的天然气水合物赋存情况。通过地球物理手段，全球还有 53 个站位具有天然气水合物赋存潜力，分别分布在日本周边海域、澳大利亚外海、爱尔兰外海、印度外海、南海台西南海域、印度尼西亚西里伯斯海、挪威巴伦支海等区域。除了海洋环境外，内陆环境的永冻土带也是天然气水合物赋存的重要位置。加拿大的麦肯齐地区已经证实天然气水合物在890 ~ 1100m 的深度上产出（Dallimore et al.，1999）。西伯利亚永冻土带目前也发现了超过 3 个位置存在天然气水合物，而在阿拉斯加北部通过测井也发现了该地区存在天然气水合物的可能性。目前，海洋中获取的最大的天然气水合物实物样品是在中美洲海沟发现的，DSDP84 航次在 570 站位的深海钻探岩心中，在 249.1 ~ 258.8m 处发现了 1.05m 长的块状水合物样品，测井资料显示，这块样品实际厚有 3 ~ 4m（张光学等，2003）。

今后，估计会有更多的天然气水合物在全球的分布位置被人类认识，天然气水合物的赋存将变得越来越普遍。天然气水合物主要分布在极地大陆和海洋环境中，往往处于固体地球圈层的 2000m 深度之上。目前认识的超过 80 处天然气水合物的产地，将会成为人类寻找新型能源的重要区域。

第2章　南海地质特征和研究区概况

2.1　南海地质概况与天然气水合物成矿条件

南海是西太平洋最大的边缘海之一，横跨赤道，最北在台湾海峡南入口处，最南达加里曼丹岛附近，位于欧亚板块、太平洋板块和印度洋板块的交汇处，大致范围为5°～22°N，107°～120°E（图2-1）。南海的北边是华南大陆和台湾岛，西边是中南半岛和马来半岛，南边是大巽他群岛的苏门答腊岛和加里曼丹岛，东边是菲律宾群岛。南海形状大体呈不规则菱形，纵向轴长约3140km，横向轴长约1250km，面积约350万km^2，平均水深为1140m，中部海盆深达4200m，已知最深点在马尼拉海沟南端、为5377m。珠江、红河、湄公河等主要河流的物质输入，为南海带来了丰富的陆源物质。南海海底地形分为大陆架、大陆坡和深海盆地。大陆架之上分布着许多大陆岛，这些岛屿主要由与临近大陆相同的前第四纪岩浆岩、变质岩和沉积岩构成。大陆坡和深海盆地上的全部岛屿，绝大部分是由第四纪－新近纪的珊瑚礁及其上的灰沙岛所构成，个别为第四纪火山（西沙群岛的高尖石岛）。南海大陆架地区的地壳厚度约30km，为大陆型地壳；大陆坡的地壳厚度为22～28km，为过渡型地壳；中央海盆的地壳厚度约为8km，为大洋型地壳。

南海大陆架是指环绕大陆的浅水区域，覆盖有现代海洋沉积的大陆延续部分，面积约为168.5万km^2，占南海总面积的48%左右。南海主要具有两组大陆架，分别为北部陆架和南部陆架。南海北部陆架主要指华南陆缘粤、桂、琼3省（自治区）大陆架，是南海比较重要的陆架区，其等深线走向与华南海岸线展布方向大致相同。南海北部陆架平均坡度只有1′30″，散布着5级水下阶地。北部陆架是主要的河流物质供应水系——珠江与南海的接触前缘，其中韩江、高屏溪也直接与南海北部陆架相连，因此北部陆架沿岸各河口区发育有水下三角洲，其中以珠江口水下三角洲规模最大。南海南部陆架即为著名的北巽他陆架，位于南海南部和西南边缘。南部陆架的总体形态为几个水下古三角洲的复合汇聚形态，该类复合三角洲位置所处的沉积盆地具有丰富的油气资源。

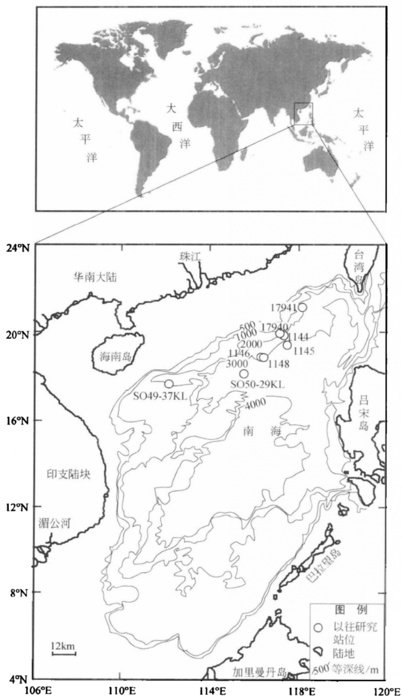

太
平
洋
大
西
洋
太
平
洋
24°N
20°N
16°N
12°N
8°N
4°N
106°E
110°E
114°E
118°E
120°E
珠江
华南大陆
台
湾
岛
海南岛
17941
17940
1144
1145
1146
1148
500
1000
2000
3000
4000
SO50-29KL
SO49-37KL
吕
宋
岛
南　海
印支陆块
湄公河
巴拉望岛
12km
加里曼丹岛
图　例
以往研究
站位
陆地
500 等深线/m

图 2-1　南海地形图

南海大陆坡面积约126.4万km^2，占南海总面积的36%左右，是陆架坡折线至深海盆地边界的整个斜坡区域，水深范围为150~3500m。南海陆坡东部坡宽为60~90km，属狭窄型陆坡，北部坡宽达250~300km，南部及西部坡宽达520km，属于宽广型陆坡。南海陆坡是南海海底表面起伏高差最大的地带。南海北部陆坡与华南沿岸陆地走向相同，陆坡东西两端稍窄而中断宽广。北部陆坡东西两端分别为著名的澎湖海槽和西沙海槽，属新生代裂谷演化而成；西部陆坡下界水深达3600~4000m，发育了著名的西沙群岛和中沙群岛；南部陆坡发育了南沙群岛以及南沙海槽；东部陆坡主要发育沟槽地貌，吕宋海槽发育在中陆坡处，吕宋海槽沿SN向断裂发育，分为南北两部分，其中北吕宋海槽向北延伸与台东海槽相接，长度达620km。

深海盆地面积约为55.1万km^2，仅占南海总面积的16%左右，海盆在15°N附近被近EW走向的黄岩海山链分为北、南两部分（谢以萱，1981）。海盆地势由西北微向东南倾斜，整个海盆西缘水深由北部的3200~3500m开始往南增至4200m。南海深海盆地的平均水深为4000m左右，比太平洋的5500~6000m的大洋盆底浅1500~2000m。深海盆地主要以平坦的深海平原为主，还有存在海山、海山链和起伏不大的海丘等正向地形，同时也存在海沟、海槽和低陷的洼地及海谷。北部深海平原水深稳定在3800~3900m，盆底坡度一般为5′~8′，南部深海平原水深为4000~4200m，北部海盆深海平原面积巨大，沉积物主要为生物软泥。

南海的形成，主要经历了3次大规模的构造运动。南海第一次海底扩张主要发生在1.26亿~1.20亿年前，即早白垩世末。在此期间华南微板块开始向北运动，并且太平洋板块结束对华南微板块的俯冲，导致区域应力场由挤压转向松弛，拉张致使华南微板块前缘形成NE向的地堑式断陷盆地。地堑式断陷盆地的形成为南海的陆缘扩张拉开了序幕。古新世-始新世，华南向南漂移并伴有顺时针转动，早期菲律宾岛弧随太平洋板块向北移动，到中-晚始新世，华南微板块继续向南运动，导致其东南边缘出现北东-南西向的挤压应力场，前期的地堑式断陷盆地产生向东南扩张的活动。与此同时，地幔上隆，地壳减薄，断裂向深处切割，致使地堑加深扩宽。这是南海第一期扩张运动，导致了原始南海的形成，其扩张特点为扩张轴为NE-SW向，海底扩张方向为NW-SE南东向。中渐新世-早中新世，华南微板块运动由南转向北，太平洋板块继续沿NWW方向挤压，致使南海地区形成东西向的扩张轴，同时发生南北向的剪切-拉张，这是南海第二次扩张活动的开始。南海第二次扩张的年代大致在32~17Ma，该时期的扩张运动导致了西沙海槽的形成。南海第二次扩张的特点为扩张轴近东西向，海底扩张方向为南北向。中中新世-上新世，南海海域以垂向构造运动为主，出现大规模的沉降活动。在太平洋板块NWW向的挤压作用下，吕宋岛弧仰冲于南海洋壳之

上，形成反向岛弧和马尼拉海沟，南海洋壳沿此带消减于吕宋岛弧之下。这是南海第三次扩张活动，主要沿北东向发生，这次扩张进一步封闭了南沙海槽，珠江口盆地也由断陷转变成拗陷，沉积了巨厚的海相沉积物。上新世之后，现代南海的构造格局基本形成（刘昭蜀等，2002）。

天然气水合物在世界范围的分布大多沿陆坡、陆隆或海台展布，天然气水合物的形成和保存需要合适的成矿地质条件，包括沉积构造环境、合适的温压条件、充足的气源、有效的运移通道、有效的储集层等。南海的形成和演化致使其具有良好的天然气水合物形成环境。在三大板块的作用下，南海地壳结构独特，陆缘性质各异，地貌类型多样，地质构造复杂。南海东部为汇聚大陆边缘，南海板块沿马尼拉海沟向东俯冲，在俯冲带东侧形成叠瓦状逆掩推覆的增生楔；北部、西部为离散大陆边缘，扩张、剪切和沉积作用形成了一系列大中型沉积盆地，有利于有机质的富集；南部陆缘为陆-陆碰撞，汇聚和拉张并存，形成了一系列复合型沉积盆地，具有丰富的油气潜力。南海中中新统之下沉积层张性断裂发育，有利于烃类气体的运移；南海陆坡区海台、海槽、陡坎、泥底辟、海底扇发育，是天然气水合物形成常见的构造地貌（吴必豪等，2003）。

南海第三次扩张活动的沉积作用，使南海有较多的陆源物质输入，沉积速率较高。上新世莺歌海盆地最大沉积速率可达 40cm/ka，琼东南盆地最高达 60cm/ka；东沙群岛陆坡区 ODP1144 站位 1.1Ma 以来的沉积速率为 48cm/ka（Bühring et al.，2004），南部陆坡区的 1143 站位晚中新世沉积速率达 11.4cm/ka（吴必豪等，2003）。Kvenvolden（1985）认为，沉积速率 3~30cm/ka 是天然气水合物形成的有利条件。深海钻探 DSDP67 和 84 航次的资料显示，0.5~100cm/ka 的沉积速率是天然气水合物形成的有利沉积条件。可见，南海的沉积速率为天然气水合物的成藏提供了良好的环境。

南海有许多大中型新生代沉积盆地及隆起区，沉积厚度达 2~11km，盆地有机质丰富，蕴藏着丰富的烃类气源。南海北部总体上有机碳含量为 0.46%~1.95%，深部具有多套烃源岩（吴必豪等，2003），在 ODP1144 和 1146 多个站位发现具有生物成因气和热解成因气的富集。西部陆坡区具有大量碎屑沉积，有机质丰富，具有天然气水合物成藏所需的充足物源和低温高压环境。沉积物有机碳含量高于 0.5%，即可满足天然气水合物形成所需甲烷的来源（Kvenvolden，1985）。因此，南海具有充足的气源产生条件。

从温度、压力条件来看，南海陆坡区 500m 水深区的海底温度为 7~10℃，1000m 水深处大约为5℃，若水深大于2800m，则温度稳定于2.2℃左右（Jin and Wang，2002）。与其他海域相比，南海陆坡区 1000m 水深的海底温度比印度边缘海的8℃低（Rao，1999），比日本相模湾甲烷喷流环境的海底温度（3℃）稍高

(Kinoshita et al., 1991)。ODP184 资料显示，南海北部 1144 站位上新世以来的地温梯度约为 2.4℃/100m，1146 站位上新世以来的地温梯度为 5.8 ~5.9℃/100m，1148 站位上新世以来的地温梯度为 8.1 ~8.8℃/100m（Wang et al., 1999），南海北部中西部地温梯度为 3.2 ~4.0℃/100m，平均地温梯度为 3.76℃/100m 左右（张光学等，2003）。南海部分陆坡区的地温梯度与美国布莱克海台天然气水合物区的比较接近，ODP164 航次在该地区获得的 994、995 和 997 站位的地温梯度分别为 3.6℃/100m、3.3℃/100m 和 3.7℃/100m（Paull et al., 1996）。南海的海底表面温度和地温梯度表明，该海域具备天然气水合物成藏的条件。

2.2 南海天然气水合物研究

1984 年，德国“太阳号”在南海南沙海槽附近发现存在多处的 BSR（Berner and Faber, 1992），BSR 主要出现于增生楔沉积区隆起之下（图 2-2），水深为 1500 ~2800m，埋深为 300 ~600m，初步认为南海可能有天然气水合物的存在。Chi 等（1998）在台西南盆地东缘发现多处明显的 BSR 存在，至少有 20 000km^2 的范围覆盖有 BSR，典型的平行于海底并且极性反转，BSR 主要分布在增生楔沉积区，水深范围 800 ~3300m；BSR 主要赋存于背斜构造的脊部、泥火山里和断层附近（图 2-3），其成因与大量甲烷沿这些构造向上迁移有关，部分甲烷气体被沉积物中构造缺陷所捕捉或游离在水合物层之下，形成地震波阻抗的差异。台西南盆地的 BSR 在海底的埋深通常达数百米，BSR 发育最佳的位置主要在高含量有机碳的陆源沉积物的快速沉积区，表明甲烷主要来自于有机质降解。Chi 等（1998）认为 BSR 显示了该地区的天然气水合物赋存底界，强烈指示了天然气水合物的存在。姚伯初（1998）对南海北部陆缘开展研究时，也认为东沙群岛附近存在 BSR。张光学和陈邦彦（2000）、张光学等（2002）在西沙海槽、东沙群岛

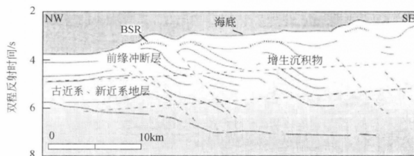


图 2-2　南海南沙海槽地震剖面图（Berner and Faber, 1992）

东南坡、笔架南盆地、南沙断陷盆地均发现了BSR或阻抗空白带，其中西沙海槽BSR和振幅空白带均存在，BSR与海底反射层近乎平行，极性相反，局部与沉积层斜交，而笔架南盆地的BSR还为双BSR（图2-4）。此外，宋海斌等（2001）、陈多福等（2001）、Cheng等（2006）以及Schnürle等（2006）也对南海的BSR进行了研究分析，取得了很多天然气水合物赋存的地震学证据。含天然气水合物的沉积物底界的声学阻抗会产生强烈的BSR反射层，这些地球物理证据初步证实了南海天然气水合物赋存的可能性。

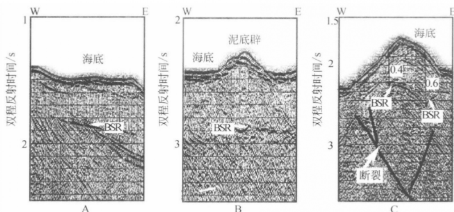


图2-3　南海北部陆坡台西南盆地BSR分布（Chi et al.，1998）

A. 背斜构造脊部的BSR；B. 泥火山环境的BSR；C. 断层附近的BSR

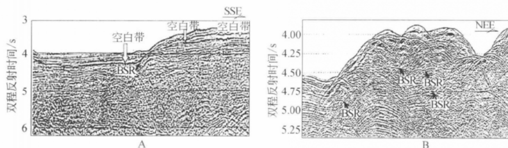


图2-4　南海西沙海槽和笔架南盆地地震剖面（张光学和陈邦彦，2000；张光学等，2002）

A. 西沙海槽地震剖面BSR和空白带；B. 笔架南盆地的双BSR

根据前人的BSR研究成果，Wang等（2006）总结了南海的BSR分布情况，发现BSR主要分布在南海北部陆坡区的台西南盆地、东沙群岛和西沙海槽附近，南沙群岛和南沙海槽附近亦有零星的BSR分布（图2-5），并计算了南海天然气水合物的稳定带大概在海底以下440～553m，认为天然气水合物可能赋存在一半

的陆坡区面积里，天然气水合物饱和度约占沉积物体积的 1.2%，估计天然气水合物含量为 3.2 万亿 ~ 4 万亿 m^3。

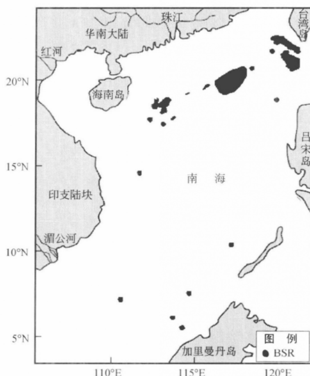


图 2-5　南海 BSR 分布图（Wang et al.，2006）

近几年，卢振权等（2002）利用卫星热红外遥感技术研究了南海天然气水合物的分布情况，认为南海临震前的卫星红外高温异常主要是地震等构造活动导致油气渗溢或天然气水合物分解的烃类气体激发增温所致，在深水区主要为天然气水合物分解所致。南海增温异常的展布多呈 SW-NE 向，少数为南北向。天然气水合物 BSR 标志较好地落在了热红外增温异常的区域内，表明西沙海槽、东沙群岛附近、笔架南盆地、北吕宋海槽区、南沙海槽区一带是天然气水合物赋存的有利地带。Shyu 等（1998）通过对南海台西南开展海底热流测量，发现高热流异常主要发生在泥底辟之上或其附近，表明近期仍有富含水体的泥流从海底排出。其中有一个低热流值的站位主要分布在泥底辟翼部，可能是由于该位置含有游离气体。通过三个下伏存在 BSR 的热流测量站位，Shyu 等（1998）计算了这些位置含 90% 甲烷、10% 乙烷和纯水，天然气水合物存在的可能性很大。

1999 年大洋钻探计划 ODP184 航次在东沙群岛以南进行了多个站位的钻探，

Zhu 等（2003）对其中的1146站位的孔隙水、顶空气和部分自生矿物分析后，发现从深500m层位的孔隙水中 Cl^- 含量开始下降，从555mmol/L下降到530mmol/L，降幅达3%以上；通过分析，Zhu 等（2003）认为 Cl^- 异常可能是天然气水合物分解导致孔隙水淡化所致；甲烷含量从300m层位开始逐渐增加，从390m处的10000 ppm① 开始激增到563m处的85000ppm（图2-6），显示了存在丰富的深层甲烷源。该站位岩心中发现的自生菱铁矿碳氧同位素比值与布莱克海台，卡斯卡迪亚陆源和危地马拉盆地的自生碳酸盐岩相似，表明1146岩心中的自生菱铁矿形成可能与天然气水合物分解有关，而与有机质细菌发酵作用无关（Zhu et al., 2003)。该研究从地球化学方面寻找了南海沉积物中隐藏的天然气水合物证据。杨涛等（2003）对西沙海槽的沉积物孔隙水开展氢、氧同位素研究，发现有站位的孔隙水 $\delta^{18}O$ 和 δD 随深度有增加趋势，与已经发现天然气水合物的DSDP67航次的497、496站位的孔隙水的变化趋势一致，指示了天然气水合物存在的可能性（杨涛等，2003）。

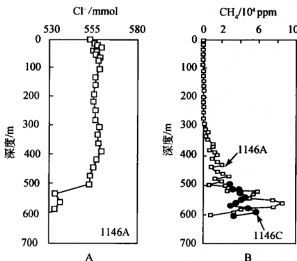


图2-6 南海ODP1146站位孔隙水 Cl^- 和顶空气甲烷特征（Zhu et al., 2003）

为了了解南海沉积物中的烃类气体情况，吴必豪等（2003）对南海265个站位的沉积物进行了烃类气体含量分析，结果显示，甲烷最高含量为393μL/kg，

① ppm为体积分数，10^{-6}，μl/L。

最低含量为8μL/kg，平均值为73.2μL/kg。根据数理统计将样品分为背景值组（小于90μL/kg）、异常组（90～150μL/kg）、高异常组（150～210μL/kg）和特高异常组（大于210μL/kg），据此划分出了5个甲烷异常分布区（Ⅰ～Ⅴ），其中笔架南异常区（Ⅰ）、台西南－东沙异常区（Ⅱ）和中建南－中业北异常区（Ⅳ）为一类甲烷异常区，琼东南－西沙海槽异常区（Ⅲ）为二类异常区，万安－曾母－南薇西异常区（Ⅴ）为三类异常区（图2-7）（吴必豪等，2003）。祝有海等（2001）也对南海北部的70个沉积物开展了酸解烃分析，结果表明南海北部沉积物烃类气体主要为甲烷，高含量甲烷异常主要分布在西沙海槽、台西南盆地和笔架南盆地，并且与BSR分布区吻合，与吴必豪等（2003）的研究结果一致。孙春岩等（2004）对西沙海槽沉积物中的烃类气体分析后也认为，该区的烃类异常与BSR及下伏断裂发育关系密切。



图2-7 南海表层沉积物甲烷异常分布区（吴必豪等，2003）

自生碳酸盐岩类被认为是海底天然气水合物存在、冷泉环境和甲烷排气的重要证据之一。Chen等（2005）对南海北部东沙群岛附近获得的碳酸盐岩类开展了地球化学研究，该海域的碳酸盐岩主要为微小结核状、烟囱状，主要由方解

石、文石和长英质矿物组成，部分烟囱状样品中保留有微生物遗迹，主要为甲烷古菌（archaea）和硫酸盐还原细菌，碳酸盐岩的碳同位素组成 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 -51.76‰～-51.25‰，$\delta^{18}O_{PDB}$ 为 4.06‰～5.11‰。碳酸盐岩的地球化学特点及镜下特征表明这些岩类为甲烷成因，与甲烷排气过程中的细菌性厌氧氧化过程有关，而该地区的甲烷排气可能与天然气水合物赋存有关（Chen et al.，2005）。陆红锋等（2005）针对广州海洋地质调查局与中德合作 SO-177 航次在台西南取为获的碳酸盐岩开展研究，也发现其显示了独特的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值，碳同位素 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值主要为 -56.88‰～-32.83‰，大多数小于 -40‰，显示了生物甲烷成因碳源的特征；氧同位素 $\delta^{18}O_{PDB}$ 值为 2.19‰～5.05‰，主要在 4‰以上，这种较重的氧同位素比值表明天然气水合物分解产生的富 ^{18}O 水体可能是碳酸盐岩沉淀的流体源。该海域的碳酸盐岩为细菌性甲烷成因碳酸盐岩，可能与天然气水合物有关，这显示了该区天然气水合物存在的可能性很大（陆红锋等，2005）。而南海北部神狐海域的自生碳酸盐岩烟囱，$\delta^{13}C_{PDB}$ 值为 -40.18‰～-38.69‰、$\delta^{18}O_{PDB}$ 值为 3.75‰～4.31‰，同样显示了甲烷厌氧氧化的特征，暗示了该海域存在海底富含甲烷的流体活动（陆红锋等，2006）。

2.3 南海地质特点和天然气水合物成矿背景

由前节可以得知，诸多研究证据均表明南海存在天然气水合物，主要分布区为南海陆坡区，尤其是南海北部陆坡区。已有许多研究者在地震特征、烃类气体地球化学特点、孔隙水地球化学特点以及自生岩石矿物方面进行了卓有成效的研究，其研究成果都显示了南海天然气水合物的赋存远景十分广阔。

南海天然气水合物重点区域位于南海东北部陆坡，东沙群岛以东、台湾岛西南一带。东西横跨约 270km，南北纵跨 200km，水深变化为 200～3500m，水深线走向大体与海岸线平行。海底地形比较复杂，坡度变化大，整个陆坡平均坡降为 12.8×10^{-3}～23×10^{-3}，平均坡角达 7°20′。根据陆坡形态可以分为上陆坡和下陆坡。上陆坡坡度 1°～3°，范围包括陆架坡折线以外的陆坡缓坡带与陡坡带，属于大陆坡内缘，水深 150～1500m；下陆坡坡度 2°～4°，是指陆坡与深海盆地交接的陡坡带，属于大陆坡外缘，水深为 1500～3000m。

在南海的前面两次扩张演化过程中，南海北部东沙群岛以东尚处于古太平洋边缘的浅海环境，发育了较厚的海相沉积。始新世末，包括东沙群岛以东地区的整个陆坡区普遍抬升，遭受剥蚀。第 3 次扩张期间，由于发生大规模的沉降运动，形成了以海相沉积为主的区域性沉积层，台西南盆地、珠二拗陷以及尖峰北

盆地在上新世至第四纪沉积幅度较大。例如，台西南盆地最大的沉降速率达520m/Ma（吴进民等，1990），从而在东北部陆坡形成巨厚的沉积。复杂构造过程形成了南海北部独特的构造格局，毗邻华南陆架的陆缘为被动大陆边缘，东部边缘为活动碰撞陆缘，整体上属于西太平洋环太平洋板块的南延部分。南海台西南海域海底地貌复杂，主要发育有海槽、海底陡崖、海底斜坡、冲刷沟槽、海谷、海丘等（图2-8）。其中，上陆坡与下陆坡主要为陡崖地貌，处于上下陆坡之间的广阔地带常见有平缓的逐级下降的台阶地形和起伏较大的陡坡、冲蚀洼地、海丘、海谷、冲刷沟槽、滑塌体和泥火山等地貌，反映了海区海底地貌以构造成因为主。

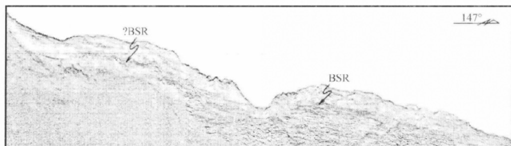


图2-8　南海台西南海域海底地貌及BSR分布（王宏斌等，2006）

?表示不确定的BSR，怀疑该处存在BSR

南海北部陆缘基底构造复杂，断裂发育，新构造作用活跃。由于受到NE、NEE、EW、NW方向断裂的控制，南海北部陆坡海底地形呈阶梯状逐级下降，在陆坡上发育有海槽、海底高原、陆坡台地等各种特殊构造地貌或地质体。广州海洋地质调查局近年来的调查工作发现，南海北部陆坡发育有底辟构造、滑塌体以及断层-褶皱体系等有利于天然气水合物形成的地质构造环境和构造体（梁金强等，2005）。断层-褶皱体系是被动大陆边缘天然气中与天然气水合物形成关系密切的构造部位，目前全球典型的被动大陆边缘天然气水合物分布区的地震剖面显示，大多数都发育有丰富的断层或褶皱构造，天然气水合物富集带主要分布在大断裂附近或其上部的沉积层中，如布莱克海台、墨西哥湾、印度大陆边缘、挪威西北部大陆边缘等，除了发现BSR和相伴生的空白带外，断层-褶皱也非常发育。南海北部陆坡区不同的构造单元相接部位，一般地形坡降较大，其下伏地层中的断裂较发育，很多断层切穿较新的沉积地层延伸至海底附近，为下伏烃类气体向浅部运移提供了有利通道，而褶皱构造则易于对烃类气体的捕捉，为天然气水合物的形成提供有利场所。底辟构造是被动大陆边缘中天然气水合物形成的有利构造类型，南海北部陆坡存在大量的底辟构造（梁金强等，2005）。底辟构

造的形成通常发生在具有快速沉降的沉积盆地中，沉积物在压实或构造挤压的条件下，沉积物中的塑性物质发生垂直流动从而使上覆沉积层发生上拱和刺穿结构。底辟构造在形成过程中引起翼部和顶部沉积层的倾斜破裂，利于流体的疏通，因此对天然气水合物的形成十分有利。滑塌体是另外一种与天然气水合物稳定性相关的一种海底地质体，南海台西南海域同样发育大量的滑塌体，在滑塌构造的下伏沉积层中往往可见清晰的 BSR 显示。由于构造运动或海平面下降，天然气水合物稳定性受到破坏，分解释放大量的水和气体，造成海底沉积物所受压力改变而发生滑动或坍塌（McIver，1977），沉积物快速堆积，具有较高的孔隙度，为天然气水合物的再次形成提供储集空间，同时，还会引起海底发生重力流沉积。南海晚中新世以来深水重力流相当发育。陈芳等（2006）在研究南海台西南海域沉积物特征时，在深水区发现了浊流沉积。从上述分析可见，南海台西南海域断层-褶皱体系、底辟构造和重力流沉积发育，存在有利于天然气水合物赋存的地质条件。

McDonnell 等（2000）根据南海台西南海域构造沉降、海底沉积厚度、BSR 等特征，划分了3个天然气水合物远景区，处于 1000～3500m 水深范围。3个远景区的地震记录都显示了 BSR 存在（图2-9）。I 区由 1～3km 厚的被动陆缘沉积构成，II 区由南海板块东部的主动陆缘弧前海沟沉积和受挤压的海脊叠瓦状沉积构成，III 区由主动陆缘侵蚀的被动陆缘的厚层沉积（大于8km）构成。其中I区

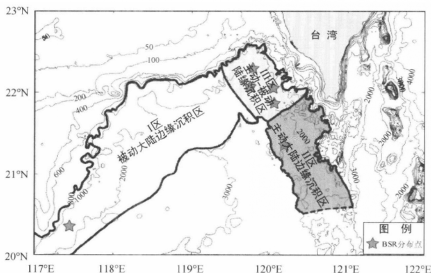


图2-9　南海台西南海域 BSR 分布及
天然气水合物远景区（McDonnell et al.，2000）

的沉积物自早中生代就开始沉积，因此甲烷源十分丰富，为天然气水合物的形成提供了巨大的烃类气体供应（McDonnell et al.，2000），显示了南海台西南海域广阔的天然气水合物赋存前景。

然而，由于样品的限制，还没有研究者对南海台西南海域开展全面的天然气水合物有关的沉积征兆（沉积物地球化学、岩石矿物学方面）的研究，这无疑对深入评估南海天然气水合物重点区域的赋存状况是一大不足。本书研究者所在的工作单位广州海洋地质调查局，是国内调查和研究南海天然气水合物的主要单位，2001 年以来，每年均在南海开展几个航次的调查工作，取得了许多第一手调查资料和样品。本书主要针对广州海洋地质调查局 2002～2005 年在南海台西南海域取获的样品开展研究，其中沉积物站位 88 个，碳酸盐岩样品 22 件。沉积物中包括了 88 个表层沉积物和 15 条沉积物岩心的化学成分分析，以及 15 条柱状岩心顶空气和黄铁矿分析。顶空气分析样品 149 个，黄铁矿分析样品 552 个。主要分析沉积物化学组分和同位素特征、顶空气的甲烷含量、碳酸盐岩岩石学和稳定同位素地球化学、黄铁矿的矿物学等方面，寻找南海天然气水合物赋存的沉积证据。

第3章　南海天然气水合物沉积物化学特征

3.1　概　　述

2002年以来，广州海洋地质调查局在南海台西南海域开展了大量的浅表层沉积物、柱状岩心取样工作，站位分布如图3-1所示（见彩图I），水深为300～

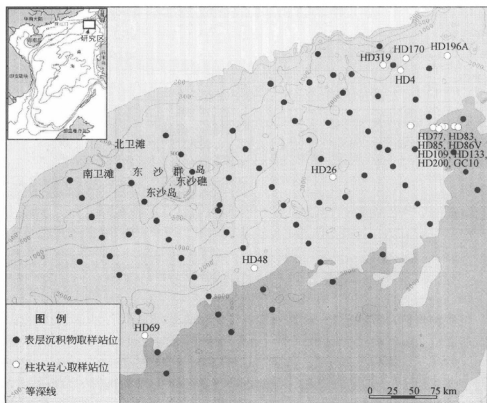


图3-1　南海取样站位分布图

3500m，沉积物取样站位88个。海底表层沉积物样品（0~20cm）的分析数量为88个，包括73个海底表层样品和15个柱状岩心的最顶部样品。15个柱状岩心长度均大于650cm，最长达937cm，共分析样品520个（表3-1）。本章主要研究这些样品的化学成分特征，目的在于掌握该海域沉积学信息，进而探讨有利于天然气水合物成藏的地球化学条件。沉积物组分、沉积速率等往往影响着天然气水合物的成藏及赋存。

表3-1　南海天然气水合物柱状岩心取样信息

站位	水深/m	柱长/cm	样品数量/个
HD4	2232	660	28
HD26	2465	700	29
HD48	2778	775	32
HD69	2640	844	34
HD77	3378	690	31
HD83	3192	707	29
HD85	3265	680	18
HD86V	3150	706	35
HD109	3218	771	40
HD133	3248	699	37
HD170	1616	756	39
HD196A	2420	774	40
HD200	3426	658	35
HD319	1730	730	37
GC10	3008	937	56

3.2　样品分析方法

沉积物常量、微量元素、碳酸钙和有机碳含量均在广州海洋地质调查局实验测试所完成。沉积物样品经105℃烘干后，细碎、混匀、过180目筛，然后进行分析。常量元素硅酸盐全分析，按照GB/T14506—1993规范进行。SiO_2、烧失量采用经典重量法，用碳酸钠熔融，盐酸浸取蒸发至湿盐状，加盐酸，用动物胶凝聚硅酸，过滤，残渣灼烧，称重，得出沉淀中SiO_2的量，同时回收滤液中的SiO_2含量，两者之和即为试样中SiO_2的总量。主量元素Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、

MgO、K_2O、Na_2O、MnO、P_2O_5、TiO_2 和微量元素 Cu、Co、Ni、Zn、Pb、Cr、Sr、Zr、Ba、Sc 10 项元素的分析，按照国标 GB/T14506—1993 规范酸溶后，采用 ICP－AES 法进行测试。除 Al_2O_3 外，上述常量、微量元素分析使用酸溶体系溶样，试样经盐酸－氢氟酸－高氯酸分解后，用（1∶1）盐酸提取，制成5%的盐酸溶液，用全谱直读等离子体发射光谱仪测定沉积物中的微量元素。将上述制成的溶液用水稀释10倍，补加（1∶1）盐酸使其酸度与母溶液的酸度一致，用于常量元素分析。Al_2O_3 使用碱溶体系，采用碳酸钠熔融，盐酸提取，将 SiO_2 分析后的滤液进行分析，仪器为美国 Perkin-Elmer 公司的 optima 4300DV 全谱直读等离子体发射光谱仪，工作参数如下：功率 1300W，等离子体气流量 15L/min，辅助气流量 0.2L/min，物化气流量 0.8L/min，蠕动泵泵速 1.5mL/min，积分时间 1～5s 自动积分。

碳酸钙采用 EDTA 容量法。将试样置于 100mL 的烧杯中，加几滴无水乙酸湿润，再加 10% 乙醇 10mL，之后在水浴中加热 30min 并搅拌，然后完全过滤到 250mL 的烧杯中，并冲洗多次 100mL 烧杯并将洗液移至 250mL 烧杯中，摇匀稀释至 100mL，然后加入 5mL 的 1∶1 三乙醇胺溶液和 20mL 20% 的氢氧化钾溶液，加适量混合试剂，用 EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光突然消失（于黑色垫子上观察）为终点。碳酸钙百分含量按以下公式计算，即

$$CaCO_3(\%) = T(V - V_0)/m \times 100 \qquad (3\text{-}1)$$

式中，T 为 EDTA 标准溶液对碳酸钙的滴定度（g/mL）；V 为滴定试样溶液所消耗的 EDTA 标准溶液的体积（mL）；V_0 为滴定随同试样所做3份空白溶液所消耗的 EDTA 标准溶液的平均值（mL）；m 为试样量（g）。

有机碳采用重铬酸钾氧化－还原容量法。该方法的原理：在浓硫酸介质中，加入一定量的标准重铬酸钾，在加热条件下将样品中有机碳氧化成二氧化碳。剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液回滴，按重铬酸钾的消耗量，计算样品中有机碳的含量。具体的分析步骤为：称取 0.3g 风干的沉积物样品于试管中，加 0.1g 硫酸银、10mL 浓度为 0.40mol/L 的重铬酸钾－硫酸标准溶液；然后将试管插入铁丝笼中，并置于 185～190℃ 的浴锅中加热至沸腾 5min 后，把试管中的溶液及残渣倒入 250mL 烧杯中，并将清洗试管的水洗液并入烧杯中。加入 5mL 浓度为 1∶1的磷酸溶液，并用浓度为 0.20mol/L 的硫酸亚铁标准溶液滴定至黄色大部分褪去，然后加入 2～3 滴 10g/L 苯基代邻氨基甲酸指示剂，继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点。按照下式计算沉积物干样中有机碳的百分含量，即

$$W_{oc} = \{cFe^{2+}(V_1 - V_2) \times 0.003\}/m(1 - W_{H_2O}) \times 100\% \qquad (3\text{-}2)$$

式中，W_{oc}为沉积物干样中有机碳含量（%）；cFe^{2+} 为硫酸亚铁标准溶液的浓度

(mol/L)；V_1 为滴定空白样时硫酸亚铁标准溶液的用量（mL)；V_2 为滴定样品时硫酸亚铁标准溶液的用量（mL)；m 为样品的称取量（g)；W_{H_2O}为风干样品的含水率（%）。

黏土分析在北京大学微构分析实验室进行。分析前先用过氧化氢把沉积物中的有机质去除，然后制取自然定向片、乙二醇片和500℃加热处理片。仪器型号为日本理学公司12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪，使用微构分析实验室设计的 XRD 计算机控制分析系统。从3°2θ～36°2θ 进行扫描。采用 Cu 靶 Kα 射线，测试电压40kV，电流100mA，石墨单色器；扫描速度为8°2θ/m；采数步宽为0.02°2θ/s；发散狭缝1°，接收狭缝0.03mm，防散射狭缝1°。

沉积物全岩碳氧同位素分析在中国科学院地质与地球物理研究所完成。采用磷酸法溶样，仪器型号为德国 Finnigan 公司的 MAT－253 质谱仪，该仪器可以精确测量^{13}C、^{15}N、^{18}O、^{34}S 和 H/D 的相对同位素丰度，质量分析器具有90度凹面（无散光）聚焦磁场，近百分之百转换，最多有10个积分通道用于多种离子流的同时测量。分析步骤为：称取10mg 样品放入反应器底部，用注射器将5mL 的100%纯磷酸注入反应器支管内；然后将反应器接在真空系统上，打开真空泵，抽取真空，一边抽真空一边用电吹风加热反应器支管，以赶走磷酸里的气泡，直到磷酸清澈透明、真空至0.01Pa 为止；关闭反应器活塞取下反应器快速将磷酸倒入反应器底部与沉积物反应，并放入25℃水浴床恒温12小时；反应完毕后，取出反应器接在真空系统上，并将样品接收管接在－110℃冷井中除去杂质气体，然后打开反应器释放反应生成的CO_2，送到质谱仪中分析。分析误差为0.001‰。分析结果用 δ 值表示，采用美洲似箭石 PDB（the Peedee Belemnite）国际标准，即碳氧同位素组成特征用 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 表示，表达方式为

$$\delta^{13}C_{PDB}‰ = \{[(^{13}C/^{12}C)_{sample} - (^{13}C/^{12}C)_{PDB}]/(^{13}C/^{12}C)_{PDB}\} \times 1000 \quad (3\text{-}3)$$

$$\delta^{18}O_{PDB}‰ = \{[(^{18}O/^{16}O)_{sample} - (^{18}O/^{16}O)_{PDB}]/(^{18}O/^{16}O)_{PDB}\} \times 1000 \quad (3\text{-}4)$$

3.3 海底浅表层沉积物化学组成

3.3.1 主量元素

南海台西南海域88个海底浅表层样品的分析结果表明，沉积物主量元素组分以 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO 和烧失量（LOI）为主，占所有组分的90%以上，其平均值分别为45.52%、12.21%、6.00%、12.29%和15.72%；MgO、K_2O、Na_2O 含量很低，三者的总和不超过8%，其平均值分别为2.32%、2.45%

和2.25%；余下的MnO、P_2O_5和TiO_2的含量极低，总和小于2%，平均值分别为0.27%、0.15%和0.59%。

为了清晰地了解各主量元素之间的地球化学信息，我们对沉积物的主量组分进行主成分因子分析。主成分因子分析是描述各个主量元素之间关系的有效方法，已经在地球化学数据分析中得到了广泛的运用。这种方法可以将各种主量元素归类为几个因子，用比较少的几个因子反映原始数据所包含的大部分信息。南海台西南海域表层沉积物主量元素组分的主成分分析得出了各组分之间的相关系数矩阵、因子得分矩阵以及聚类树形图（表3-2，表3-3，图3-2）。根据沉积物主量元素相关系数和聚类树形图（表3-3，图3-2），可以把台西南海域表层沉积物主量元素组分分为5组：①SiO_2、Al_2O_3、K_2O、Na_2O和TiO_2；②CaO和LOI；③MgO和Fe_2O_3；④MnO；⑤P_2O_5。从主成分分析因子得分矩阵来看（表3-3），这5组成分基本可以描述沉积物的大部分原始信息，它们的累积方差贡献为96.6%。

表3-2 南海台西南海域沉积物主量元素相关系数

沉积物	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5	TiO_2	LOI
SiO_2	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	0.74	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	0.30	0.37	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	-0.95	-0.90	-0.46	1.00	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0.07	0.41	0.70	-0.30	1.00	—	—	—	—	—	—
K_2O	0.85	0.91	0.56	-0.96	0.35	1.00	—	—	—	—	—
Na_2O	0.48	0.83	0.41	-0.69	0.56	0.70	1.00	—	—	—	—
MnO	0.16	0.38	0.20	-0.30	0.35	0.31	0.55	1.00	—	—	—
P_2O_5	-0.27	-0.12	0.23	0.20	0.41	-0.20	-0.10	-0.02	1.00	—	—
TiO_2	0.72	0.91	0.43	-0.84	0.51	0.80	0.77	0.25	0.07	1.00	—
LOI	-0.97	-0.85	-0.44	0.99	-0.26	-0.92	-0.61	-0.24	0.18	-0.83	1.00

表3-3 主成分分析因子载荷旋转矩阵

沉积物	组分				
	1	2	3	4	5
SiO_2	0.977	0.026	0.007	0.003	-0.125
Al_2O_3	0.774	0.106	0.557	0.185	-0.032

续表

沉积物	组分				
	1	2	3	4	5
Fe_2O_3	0.306	0.930	0.045	0.060	0.101
CaO	-0.940	-0.181	-0.231	-0.133	0.093
MgO	0.054	0.714	0.520	0.178	0.324
K_2O	0.866	0.306	0.260	0.133	-0.141
Na_2O	0.444	0.225	0.740	0.361	-0.101
MnO	0.124	0.105	0.176	0.969	-0.003
P_2O_5	-0.154	0.187	0.006	-0.014	0.963
TiO_2	0.749	0.155	0.579	0.025	0.177
LOI	-0.964	-0.163	-0.156	0.074	0.055
方差贡献率	59.58	17.21	9.58	5.81	4.42

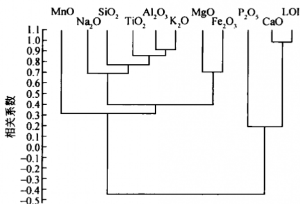


图 3-2　沉积物主量元素聚类树形图

研究表明，沉积物中的 Al_2O_3、TiO_2 一般来自陆缘碎屑（Lu et al.，2000），SiO_2 来自陆源长英质矿物或生物硅质（生物成因蛋白石、硅藻等）。从表 3-2 可知，SiO_2 与 Al_2O_3 的相关性很高，相关系数达 0.74，表明沉积物中生物来源的 SiO_2 很少，主要以陆源碎屑为主。一般来讲，Al_2O_3、SiO_2 和 K_2O 主要存在于硅酸盐或铝硅酸盐中，因此，第一组分主要代表了陆源碎屑来源。海洋沉积物中 Fe_2O_3、MnO 主要以氧化物或氢氧化物形式存在，因此，它们可能代表了海洋中

的组分；而 P_2O_5、CaO 主要与生物作用密切相关，代表了海洋生产力的变化。南海主量元素主成分因子分析结果显示，沉积物主要以陆源为主，其次为生物源物质。

海底表层沉积物中 SiO_2 主要分布在水深 1000m 以下，而在研究区西角、西北角、东北角以及南部分布较高，在东沙群岛周围以及北角分布较低（图 3-3）。在东沙群岛周围，SiO_2 的含量分布很低，这是由于东沙群岛水深较浅，不利于陆源物质的聚集。另外，东沙群岛属于珊瑚岛礁，钙质生物富集，使得该位置附近的沉积物以钙质生物为主。SiO_2 分布显示，自东而来的海水携带的物质在遇到东沙群岛后，部分物质就在群岛前沿堆积，其余物质围绕群岛而随海流搬运到水深的地方。除了靠近陆地的原因外，北面高含量的 SiO_2 也可能是由于自北而来的物质受到东沙群岛的阻挡而堆积起来。这可能也是东北角 SiO_2 高值的原因。因此，陆地碎屑物质可能由珠江、台湾海峡以及台湾南部搬运而来，这些地方水动力条件较强，使得碎屑能够被搬运到水深的地方沉积。

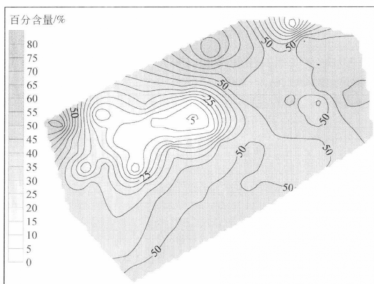


图 3-3　表层沉积物 SiO_2 含量分布

Al_2O_3 主要分布在水深较深的位置，在 3000m 以下的深海盆地分布最高。在研究区西北方向东沙群岛周围含量分布最低（图 3-4），总体分布趋势与 SiO_2 十分相似。沉积物中的 Al_2O_3 代表了陆源矿物风化后的最终产物（青长乐和牟树森，2001）。南海表层沉积物中 Al_2O_3 向海方向增加的分布特征，反映了其主要来自陆地近岸。

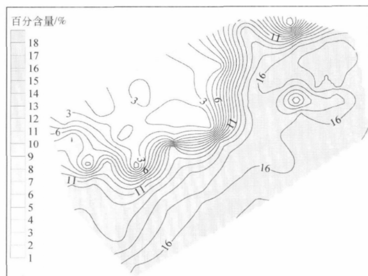


图 3-4　表层沉积物 Al_2O_3 含量分布

与 SiO_2、Al_2O_3 存在相关性的 K_2O、Na_2O 和 TiO_2 的分布，表现出与前两者极其相似的特征，K_2O、Na_2O 和 TiO_2 同样是在东沙群岛周围和北角分布很低（图3-5～3-7）。K_2O、Na_2O 主要存在于硅酸盐或铝硅酸盐中，如高岭石和钾长

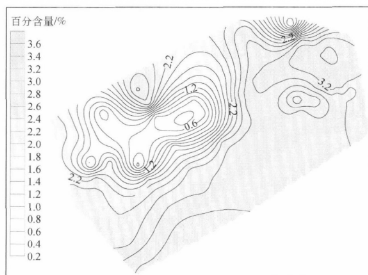


图 3-5　表层沉积物 K_2O 含量分布

石、蒙脱石和绿泥石，这些矿物都与陆源物质风化产物有关。TiO_2 同样是亲陆地物质，是河流输入的重要指示（Wehausen et al.，2003），常被用于河流输入指标（Perterson et al.，2000；Haug et al.，2003），其原生矿物为钛铁矿（$FeO \cdot TiO_2$），在花岗岩中含量较高，可由大气搬运、河流携带等方式迁移（青长乐和牟树森，2001）。南海表层沉积物 K_2O、Na_2O 和 TiO_2 主要体现了陆源物质输入的特征。

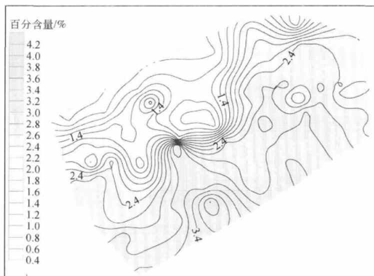


图 3-6 表层沉积物 Na_2O 含量分布

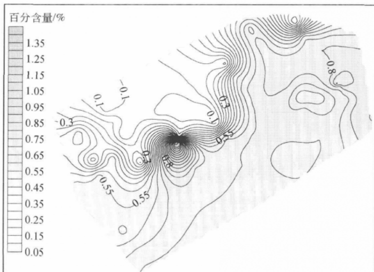


图 3-7 表层沉积物 TiO_2 含量分布

Fe_2O_3 主要在东沙群岛北面、靠近陆岸的位置含量较高，其余区域含量很低（图3-8）。海洋中的 Fe_2O_3 主要源自基性火成岩铁镁矿物，在沉积物中以氧化物或氢氧化物形式存在。Fe_2O_3 分布可能由于东沙群岛北面靠近陆缘，水深较浅，氧化性相对较强，容易形成氧化物而富集。因此，这表明 Fe_2O_3 可能来自于华南大陆。MgO 在海域西南角以及北部分布较低，而在深水区域分布比较均匀，在2.6%左右（图3-9），在

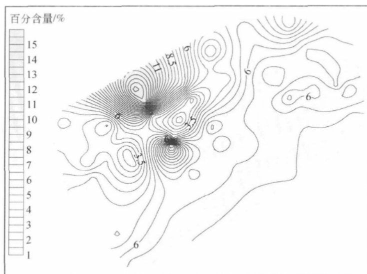


图 3-8　表层沉积物 Fe_2O_3 含量分布

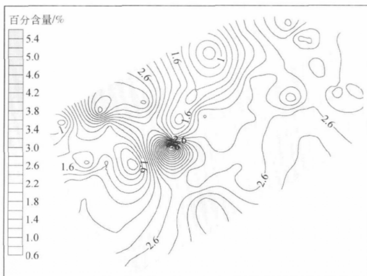


图 3-9　表层沉积物 MgO 含量分布

东沙群岛附近存在一个高值分布。MgO 常常在碳酸盐矿物中存在，白云石和高镁方解石中 Mg 的含量比较高。因此，MgO 的分布反映了钙质生物的分布情况。MnO 主要分布在海域东北区水深较大的位置（图 3-10），而在西北水浅区域含量较低。MnO 主要代表沉积物中海洋自生组分，表明在水深较大，水动力条件较弱的位置海洋自生组分较丰富。P_2O_5 在东沙群岛区域分布比其他地方高（图 3-11），P_2O_5 主要与生物源作用存在密切的关系，因此，海域 P_2O_5 很好地反映了岛礁周围环境生物活动活跃，海洋生产力较高。

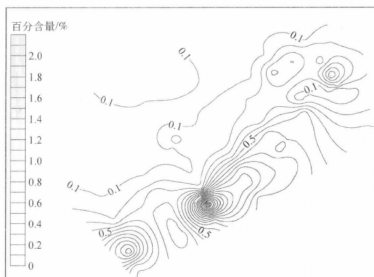


图 3-10　表层沉积物 MnO 含量分布

CaO 在东沙群岛和海域东北角含量非常高（图 3-12）。东沙群岛周围珊瑚等生物繁殖活跃，钙质生物（有孔虫等）含量丰富。南海东沙群岛等岛礁周围，以高碳酸钙含量为特征，沉积以现代海洋生物遗骸为主（刘昭蜀等，2002）。研究区东北角为水深 200～500m 的浅水区，适合各种生物、有孔虫的繁殖。因此，CaO 分布反映了钙质生物的分布情况。

SiO_2、Al_2O_3 和 CaO 三角图常常用来识别沉积物组分的变化。其中，SiO_2 代表海洋沉积物中石英和蛋白石等硅质份，Al_2O_3 代表黏土矿物，而 CaO 代表了碳酸盐矿物相（Wehausen et al.，2003），因此，有利于识别和对比物源。图 3-13 是台西南海域表层沉积物含量比例三角图，所用的端元分别为 SiO_2、5 倍的 Al_2O_3 和 5 倍的 CaO 含量，投影显示大部分沉积物以 SiO_2 为主，Al_2O_3 为次。只有东沙群岛周围的站位表现出高的 CaO 比例，其原因前面已述，归因于该岛礁发

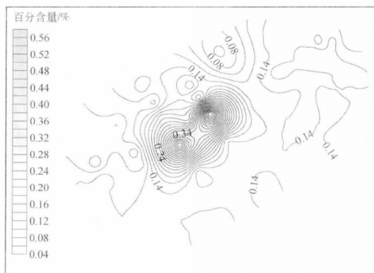


图 3-11　表层沉积物 P_2O_5 含量分布

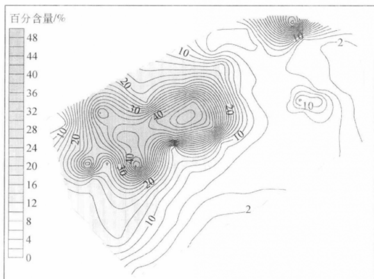


图 3-12　表层沉积物 CaO 含量分布

育了大量的钙质生物。大部分沉积物 Al_2O_3 含量皆高于平均页岩的含量（Turekian and Wedepohl，1961），其平均含量与南海 17 941 站位（图 2-1）的含量相当（杨盛渊，2003）。值得指出的是，HD-21 和 HD-61 两个站位含有较高的 SiO_2，

投影靠近 SiO_2 端元（图3-13），原因是这两个站位皆位于300m左右的水深，距离陆缘较近，长英质碎屑输入较高。图3-13显示，台西南海域沉积物为富含生物碳酸盐与铝硅酸盐组分的混合型沉积物，其中铝硅酸盐的铝含量比平均页岩高。来源于强烈风化物质的沉积物具有高的铝含量（Mason and Moore，1985）。因此，陆地风化物质的输入，是南海台西南表层沉积物的主要来源之一。

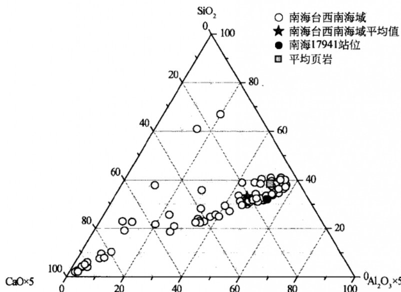


图3-13 南海台西南海域表面沉积物 SiO_2、Al_2O_3、CaO 含量比例分布图

研究区位于南海的东北部，处于珠江、台湾海峡和台湾南部入海河流的交汇处（图3-1）。珠江河流携带的陆源物质、长江口的河流物质以及台湾岛的陆地物质的输入，可能对南海的表层沉积物组成具有影响。东亚季风产生的黄土高原风成物质，同样也有可能迁移到南海的沉积物中。主量元素绝对含量变化往往会互相影响，不利于评价它们的来源，因此通常选取其中一个参数来标准化，以便于更客观地描述各参数之间的变化情况。Al_2O_3 为矿物风化后的最终产物，相对稳定且不被生物利用，常常用于主量元素标准化（杨盛渊，2003）。因此，为了进一步了解台西南海域表层沉积物来源，表3-4列出了南海台西南海域和周围源区的主量元素平均含量，并研究了 SiO_2、TiO_2 相对于 Al_2O_3 的比率变化特点。南海台西南海域表层沉积物 SiO_2/Al_2O_3 比率为3.01～6.21，平均值比率为3.63，TiO_2/Al_2O_3 比率在0.03～0.13，平均值比率为0.0479。珠江悬浮物的 SiO_2/Al_2O_3 比率为2.05，TiO_2/Al_2O_3 比率为0.0476，长江悬浮物 SiO_2/Al_2O_3 比率为3.16，

台湾南部高屏峡谷沉积物 SiO_2/Al_2O_3 比率为 3.41，TiO_2/Al_2O_3 比率为 0.0500，黄土高原 SiO_2/Al_2O_3 比率为 4.63 ~ 4.77，TiO_2/Al_2O_3 比率为 0.0525 ~ 0.0526。从图 3-14 和图 3-15 可以看出，台西南海域表层沉积物的 SiO_2/Al_2O_3 比率主要介于长江悬浮物、高屏峡谷沉积物和黄土的比率之间，TiO_2 平均值相对于 Al_2O_3 平均值的比率与珠江和高屏峡谷接近。台湾岛、长江、珠江以及黄土高原的物质，均是台西南海域表层沉积物的物源区。

表 3-4　南海台西南海域表层沉积物及周围源区的主量元素对比

源区		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	CaO
南海台西南海域（平均值）		14.39	52.23	6.39	2.81	0.69	0.31	0.14	6.49
珠江悬浮物（平均值）		26.68	54.92	9.04	3.29	1.27	2.52	0.80	0.77
长江悬浮物（平均值）		18.32	57.86	6.94	缺	缺	0.13	缺	4.2
台湾高屏峡谷沉积物（平均值）		16.78	57.33	5.93	2.92	0.84	0.08	0.14	1.58
黄土高原（洛川）沉积物	土壤层(平均值)	13.30	61.54	4.63	2.46	0.70	0.09	0.08	3.74
	黄土层(平均值)	12.38	59.04	4.06	2.32	0.65	0.08	0.09	6.00

注：珠江口悬浮物数据引自韩舞鹰等，1998；长江口悬浮物数据引自 Li et al., 1984；台湾高屏峡谷沉积物数据引自杨盛渊，2003；黄土高原（洛川）沉积物数据引自 Liu，1988

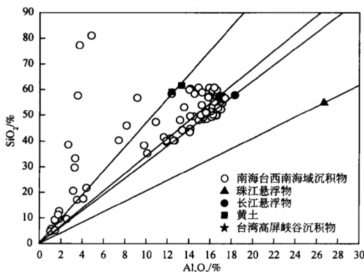


图 3-14　南海台西南海域表层沉积物 $SiO_2 - Al_2O_3$ 投影图

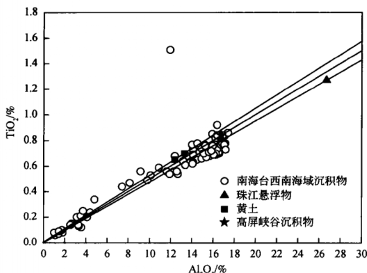


图 3-15 南海台西南海域表层沉积 $TiO_2-Al_2O_3$ 投影图

3.3.2 微量元素

表层沉积物的 Cu、Co、Ni、Zn、Pb、Cr、Sr、Zr、Ba、Sc 10 项微量元素含量变化如下：Cu 的含量为 2.05×10^{-6}①～93.50×10^{-6}，平均值为 38.51×10^{-6}；Co 的含量变化范围为 2.43×10^{-6}～48.90×10^{-6}，平均值为 21.31×10^{-6}；Ni 含量变化范围为 7.74×10^{-6}～129.00×10^{-6}，平均值为 42.92×10^{-6}；Zn 含量范围为 16.10×10^{-6}～175.00×10^{-6}，平均值为 104.31×10^{-6}；Pb 的含量范围为 6.54×10^{-6}～236.00×10^{-6}，平均值为 35.59×10^{-6}；Cr 的含量范围为 15.90×10^{-6}～125.00×10^{-6}，平均值为 62.88×10^{-6}；Sr 的含量范围为 135.00×10^{-6}～1455.00×10^{-6}，平均值为 413.04×10^{-6}；Zr 的含量范围为 1.86×10^{-6}～134.00×10^{-6}，平均值为 62.84×10^{-6}；Ba 的含量范围为 22.70×10^{-6}～881.00×10^{-6}，平均值 442.23×10^{-6}；Sc 的含量为 1.99×10^{-6}～17.30×10^{-6}，平均值为 11.68×10^{-6}。微量元素 Co、Cu、Ni、Pb、Cr、Zr 和 Sc 的平均含量均在 100×10^{-6}以下，Zn、Sr、Ba 的均值在 100×10^{-6}之上。

各微量元素在海域的表层分布特征如图 3-16～图 3-25 所示。由元素分布图可

① 10^{-6}表示质量分数，下同。

见，Cu、Ni、Ba、Sc元素明显地分布在水深的深海盆地，沿离岸的方向逐渐增加，说明这些元素与细粒级的沉积物有比较密切的关系。Co、Ni分布在东沙群岛附近一个位置均达到最高，这可能与该位置沉积物存在较多铁锰氧化物有关。Co、Ni的分布还与化学成因、碎屑成因沉积物有关。非晶质铁锰氧化物是它们的载体之一（刘昭蜀等，2002）。Co、Ni在研究区的分布主要以深水海区为主。除了东沙群岛周围外，Zn含量分布比较均匀，显示其分布的制约条件相对比较宽。Cr、Zr的分布十分相似，在研究区的中南部和东北角分布较高。研究区东北角靠近台湾岛的位置，沉积物碎屑中发现有较多的锆石晶体，属于来自台湾岛内的陆源碎屑矿物（梁金强等，2005）。因此，Zr的分布反映了碎屑矿物来源，Cr分布与Zr相似，可能也反映了相似的情况。Pb、Sr主要在东沙群岛周围分布较高。东沙群岛周围以生物沉积为主，沉积物颗粒较粗。Pb、Sr分布于该区域，显示这两个元素主要富集于颗粒较大的沉积物，与生物碳酸盐碎屑沉积有关，属于亲生物源元素。

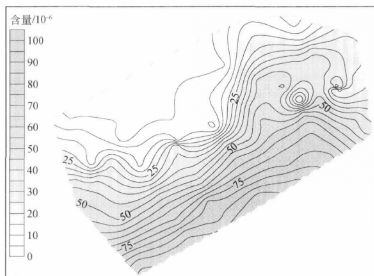


图3-16　表层沉积物Cu含量分布

总体来说，南海台西南海域表层沉积物的微量元素含量接近于北美页岩和平均上地壳的组成，而异于深海黏土的组成（表3-5）。Co、Ni和Ba等接近北美页岩，Sr、Sc等与平均上地壳相似，Cr、Pb介于平均上地壳和深海黏土之间。这些在陆地与深海之间存在明显差异的指示性元素，接近于大陆而异于深海沉积物，体现了台西南海域表层沉积物微量元素的亲陆性，进一步说明台西南海域表层沉积物主要来自于陆源。

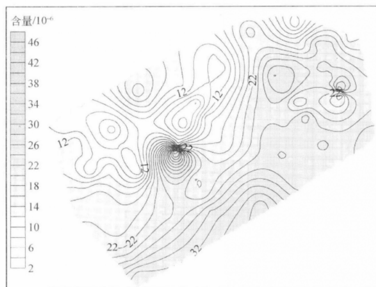


图 3-17 表层沉积物 Co 含量分布

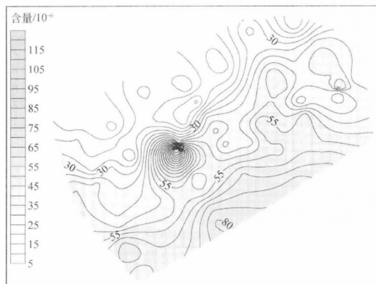


图 3-18 表层沉积物 Ni 含量分布

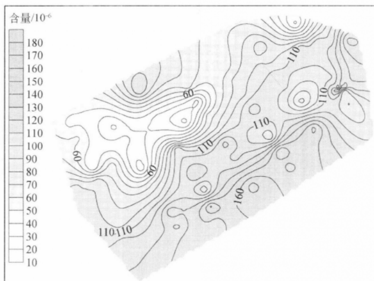


图 3-19　表层沉积物 Zn 含量分布

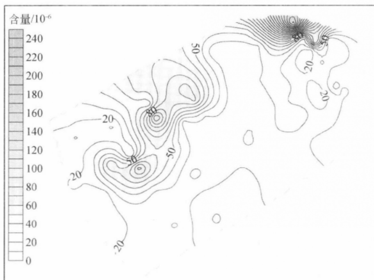


图 3-20　表层沉积物 Pb 含量分布

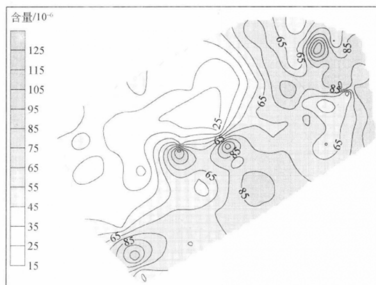


图 3-21 表层沉积物 Cr 含量分布

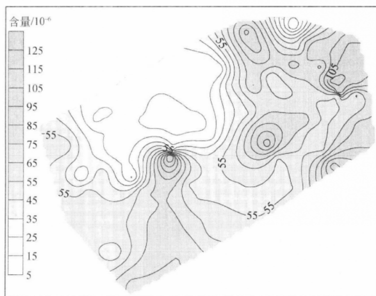


图 3-22 表层沉积物 Zr 含量分布

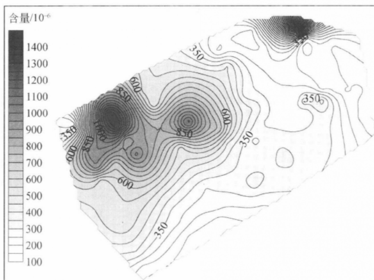


图 3-23　表层沉积物 Sr 含量分布

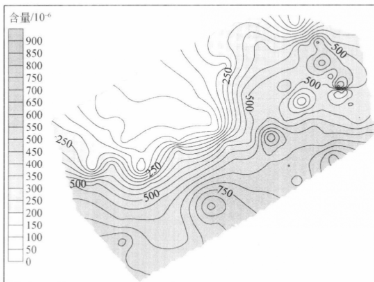


图 3-24　表层沉积物 Ba 含量分布

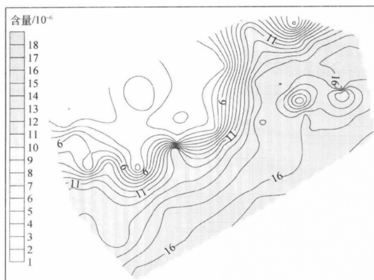


图 3-25 表层沉积物 Sc 含量分布

表 3-5 南海台西南海域表层沉积物与北美页岩、平均上地壳和深海黏土的微量元素含量对比 (单位：10^{-6})

地区	Co	Cu	Ni	Pb	Cr	Sr	Zn	Zr	Ba	Sc
南海台西南	21.31	38.51	42.92	35.59	62.88	413.04	104.31	62.84	442.23	11.68
北美页岩	25.70	—	58.00	—	124.50	142.00	—	200	636.00	14.90
平均上地壳	10.00	—	20.00	15.00	35.00	350.00	—	240.00	700.00	10.00
深海黏土	74.00	250.00	225.00	80.00	91.00	180.00	165.00	150.00	230.00	19.00

注：北美页岩数据引自 Gromet et al., 1984；平均上地壳数据引自 Tayloy and Mclennan, 1981；深海黏土数据引自赵其渊等，1989

3.3.3 有机碳

南海台西南海域表层沉积物有机质含量为 0.04%～1.37%，平均值为 0.65%。从有机碳频数分布图可以看出（图 3-26），台西南海域表层沉积物有机碳分布在两个区间，分别为 0.00%～0.40% 和 0.50%～1.10%，其中大多数有机碳为 0.50%～1.10%。0.00%～0.40% 的有机碳分布在东沙群岛以北的浅水区域，

该区域低的有机碳含量主要与其中发育钙质生物而存在较粗的沉积颗粒有关，而有机质通常富集于较细粒的沉积物中。0.50%~1.10%的有机碳主要分布在除东沙群岛以北之外的海域，并大致上沿等深线规律分布（图3-27）。总体来说，台西南海域有机碳含量属于较高的水平，暗示该海域较高的有机碳输入通量和相对的还原海底条件，因为厌氧的条件使海底表层的有机质不易被氧化破坏而易于保存在沉积物中。

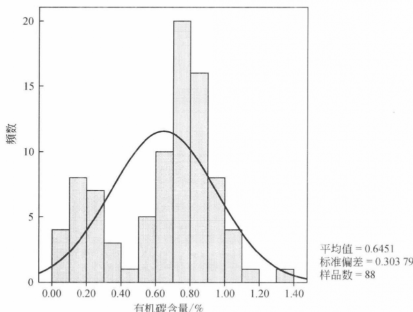


图3-26　南海台西南海域表层沉积物有机碳频数分布特征

有机质是生命活动的物质，在海洋各个地球化学过程中起重要的作用。有机质是沉积物中重要的组成部分，在特定的条件下，还是生成油气的原始物质。海洋中的有机质主要来自海洋环境本身，但在近陆海盆、陆架区沉积物中，陆源物质的输入是这些位置有机质的重要来源。南海台西南海域表层沉积物有机碳的分布特点与代表陆源的 Al_2O_3（图3-4）、TiO_2（图3-7）、Cu（图3-16）、Sc（图3-25）等的分布十分相似，这表明陆源物质的输入是台西南海域表层沉积物中有机质的主要来源。台西南海域表层有机碳含量的平均值（0.65%）大于已证实的含生物气地层总有机碳的最低值（约0.50%），这表明有机质含量达到了产气要求，同时，如此中等偏高的有机质含量也说明了南海台西南海域海底存在较稳定的还原条件，适合有机质在沉积物中保存。

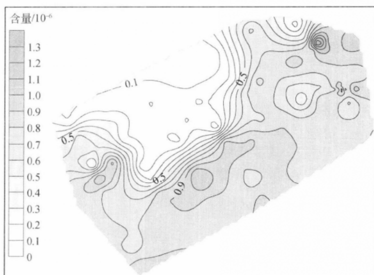


图 3-27 南海台西南海域表层沉积物有机碳分布

3.4 柱状岩心化学组成

3.4.1 碳酸钙地层学特点

为了掌握岩心中主量、微量元素在沉积历史上的变化特点，有必要对岩心进行地层划分，根据不同地层来讨论岩心化学组成的变化。在深海及边缘海的地层研究方面，氧同位素地层学、碳酸钙地层学和生物地层学是较常用的方法，其中以氧同位素地层学应用最广。沉积物碳酸钙百分含量，是深海沉积物最直观的特征变量，保存了最重要的古环境信息，而碳酸钙补偿深度（CCD）是现代深海海底最重要的沉积界面，沉积物中碳酸钙百分含量随冰期/间冰期海平面升降而造成的碳酸钙含量高低旋回，已成为识别冰期/间冰期沉积的最简捷的方法（汪品先，1998）。在缺乏沉积物有孔虫氧同位素数值的情况下，碳酸钙地层学是划分沉积地层有效的替代方法，虽然划分精度比有孔虫氧同位素差，但仍然能满足讨论地层的化学组分变化。利用沉积物岩心中碳酸钙百分含量的变化来划分第四纪以来的地层，已经在太平洋和部分印度洋海区被广泛使用，并建立了这些地区的碳酸钙地层事件时标（Hays et al.，1969；Vincent，1981；Chuey et al.，1987；Pisias and Rea，1988；Farrell and Preu，1989）。

碳酸钙地层学的研究，重点就是要识别不同的碳酸盐旋回。自 Arrhenius (1952) 首次提出碳酸钙旋回概念以来，已经发现深海第四纪地层中存在两种碳酸盐沉积类型：冰期（氧同位素偶数期）含量高、间冰期（氧同位素奇数期）含量低的“太平洋型”旋回和冰期含量低、间冰期含量高的“大西洋型”旋回 (Hays et al., 1969; Olausson, 1971)。南海的碳酸钙旋回具有独特的特点。许多研究表明，南海碳酸钙沉积在碳酸盐溶跃面（CLD）之上属“大西洋型”，溶跃面之下为“太平洋型”旋回（汪品先等，1986；李粹中，1989；卞云华等，1992；郑连福等，1993）。碳酸盐溶跃面（CLD）是深海碳酸盐含量开始显著下降的界面，该界面以下碳酸钙的溶解作用增强。南海在碳酸盐溶跃面上下出现两种相反的碳酸盐旋回，主要归因于溶跃面之上碳酸钙受陆源碎屑物质的稀释作用控制，溶跃面之下主要受深海溶解作用控制。南海的碳酸盐溶跃面大致在 3000m 水深的位置（汪品先，1998）。因此，在南海进行碳酸钙地层划分时，要注意区别不同水深位置的情况，采用不同类型的碳酸钙旋回参考标准来进行。此外，在南海还存在不符合上述规律的特殊情况，如在溶跃面之上但碳酸盐旋回却呈现“太平洋型”的东沙群岛以南的 17940 站位（图 2-1）（汪品先，1995），这是由于该站位陆源物质在全新世供应大增造成的。可见，一些河口陆源物质供应巨大的站位，地方性沉积作用等因素会也会造成碳酸盐旋回的变化。在地层划分时同样要考虑这种因素来恰当地分析研究。

在理清了南海碳酸钙旋回的特殊性后，寻找不同沉积环境的碳酸钙参照标准就成为进行南海碳酸钙地层划分的重要一步。大致来说，调节南海碳酸钙百分含量高低的主要控制因素是陆源物质的稀释作用，冰期时的陆源物质稀释作用一直影响到碳酸钙临界补偿深度（CCrD）以下的深海盆地，而海平面的升降控制了陆源物质的输入，并且整个南海海平面升降是同时发生的，因此，南海这种“大西洋型”碳酸钙地层事件具有普遍的可对比性（钱建兴，1999）。南海晚第四纪以来标准碳酸钙地层学时标是以 SO49-37KL 岩心（图 2-1）建立的，该岩心是中－德南海地球科学合作研究期间（1987 ~ 1990 年）获取的重力活塞岩心，位于西沙北海槽的东南坡，水深为 2004m（钱建兴，1999）。图 3-28A 中的 SO49-37KL 为南海晚第四纪以来标准碳酸钙地层学时标，呈现“大西洋型”碳酸钙旋回的特点。根据碳酸钙百分含量划分的地层对应于氧同位素 1 ~ 6 期，该岩心的第一个碳酸钙高百分含量旋回最后的一个高含量层位对应氧同位素 1/2 期界线，距今时代约为 12ka，碳酸钙百分含量变化以高含量骤然降低为特征；第一个碳酸钙低百分含量旋回中的第二个最低值对应于氧同位素 2/3 期界线，距今时代约 24ka，碳酸钙含量变化特征为岩心碳酸钙含量第一个低旋回的第二个最低值；第二个低碳酸钙旋回的最低值大致对应于氧同位素

4/5期界线，距今时代约为71ka，碳酸钙含量变化特点为第二个低旋回的最低值；第三个碳酸钙高含量旋回的最后一个最高值对应于氧同位素5/6期界线，距今时代约129ka，划分特征为第三个碳酸钙高含量旋回的最后一个最高值。以上划分的碳酸钙地层在南海具有普遍的可对比性（钱建兴，1999）。南海“太平洋型”碳酸钙旋回的典型站位为SO50-29KL（图2-1），该站位位于南海北部深海盆地，水深为3766m，其碳酸钙地层划分对应于氧同位素1~5期（郑连福等，1993），碳酸盐含量变化大致与SO49-37KL的“大西洋型”反相（图3-28E）。

根据南海的碳酸盐溶跃面深度，南海的沉积岩心的位置可以分为两类，一类是溶跃面之上的HD4、HD26、HD48、HD69、HD170、HD196A、HD319 7条岩心，它们的水深位置均小于3000m，第二类是位于溶跃面之下的HD77、HD83、HD85、HD86V、HD109、HD133、HD200、GC10 8条岩心，其水深都大于3000m（表3-1）。然而，从碳酸钙百分含量曲线来看，溶跃面之上的HD4、HD170、HD196A、HD319的碳酸钙含量呈现间冰期低（氧同位素1期）、冰期（氧同位素2期）高的特点（图3-28F~I），显示了“太平洋型”碳酸盐旋回。很明显，这是由于这4条岩心靠近韩江、台湾岛曾文溪和高屏溪入口，河流陆源物质大量输入导致的地方性沉积影响了它们的碳酸钙百分含量的变化，使得它们不遵循南海碳酸钙旋回“溶跃面规律”。因此，在碳酸钙地层划分上，我们采用了如下原则：HD26、HD48、HD69等岩心参照根据SO49-37KL建立的“大西洋型”时标，HD4、HD170、HD196A、HD319岩心以及第二类溶跃面之下的岩心全部采用SO50-29KL的“太平洋型”标准。

如图3-28所示，在HD26、HD48、HD69岩心中，HD69的碳酸钙百分含量变化相对比较完整。HD69岩心的碳酸钙含量为7.65%~29.99%，在垂直剖面上的含量变化具有与SO49-37KL岩心相似的特点。该岩心碳酸钙的第一个高含量旋回的最后一个高值在90cm位置，对应于氧同位素1/2期界线；第一个低含量旋回的第二个低值位于470cm，对应于氧同位素2/3期界线；第二个高含量旋回的最后一个低值则划分在790cm处，是氧同位素3期的底界（图3-28B）。该岩心大致可以划分为3个时代的沉积地层，分别为氧同位素1期、2期和3~4期，其底界距今分别为12ka、24ka以及71ka。在氧同位素地层学上，氧同位素的轻重变化不仅能用于地层划分，而且还可以指示环境，氧同位素奇数期代表间冰期，反映了暖的环境，偶数期代表冰期，反映了冷的条件（钱建兴，1999）。可见，HD69岩心0~90cm层段属于间冰期环境的沉积地层，90~470cm层段为冰期环境沉积，根据它们的时代，可以算出HD69氧同位素1期的平均沉积速率大约为7.50cm/ka，氧同位素2期的平均沉积速率约为31.67cm/ka，氧同位素3~4期时段的平均沉积速率约为

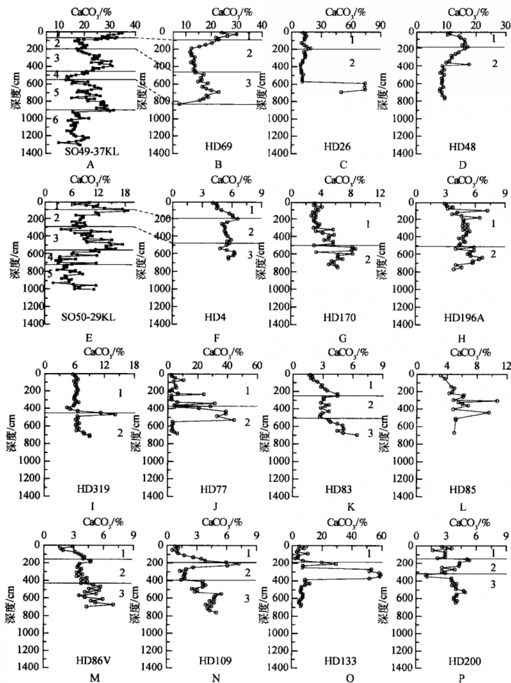


图 3-28　南海沉积物岩心碳酸钙地层划分



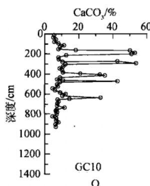


图 3-28 南海沉积物岩心碳酸钙地层划分（续）

SO49-37KL 南海“大西洋型”碳酸钙旋回引自钱建兴，1999；

SO50-29KL“太平洋型”碳酸钙旋回引自郑连福等，1993。图中数字 1 ~6 代表了氧同位素期

9. 14cm/ka，显示了冰期的沉积速率明显要大于间冰期。位于溶跃面之上的 HD69 的碳酸钙含量主要受陆源物质输入的影响，冰期海平面下降，暴露的陆地面积增大，陆源物质输入增加，而间冰期海平面上升，出露的陆地面积变小，陆源物质输入相对减少。

同样，根据 SO49-37KL 岩心的碳酸钙地层时标，也可以大致划分 HD26 和 HD48 的沉积地层。HD26 岩心的碳酸钙含量为 9. 06% ~74. 62%，岩心的顶部至 590cm 层段的碳酸钙含量较低，主要在 10% 左右，而 590cm 层位以下碳酸钙含量突变，达 50% 以上，这是由于该层位存在富集有孔虫的异常层位。然而，该岩心 590cm 以上的碳酸钙百分含量变化，同样具有 SO49-37KL 岩心的特点，其 190cm 位置对应氧同位素 1/2 期界线，即 0 ~ 190cm 层段大致对应氧同位素 1 期，190cm 之下对应氧同位素 2 期。不过，由于 570cm 之下存在一个碳酸钙异常层位，在目前的取样深度上无法划分出氧同位素 1 期的底界，因此，在该岩心的取样深度上大致可以区分两个时期的沉积地层，氧同位素 1 期的沉积速率分别为 15. 83cm/ka，而从碳酸钙含量曲线图 3-28C 来看，对应的氧同位素 1 期的沉积速率显然会大于氧同位素 2 期，同样显示了冰期的沉积速率要比间冰期高的特点，表明冰期陆源物质输入较高。HD48 岩心的碳酸钙含量为 7. 80% ~17. 73%，同样显示了陆缘海沉积物碳酸钙含量较低的特点。值得注意的是，整个碳酸钙曲线中在 370cm 处出现一个碳酸钙高值，与其上下临近位置的变化差别很大，这种单独存在的高值夹层往往属于不适合碳酸钙地层学研究的异常层位，因此剔除 370cm 处异常点后，整个碳酸钙曲线图 3-28D 同样具有“大西洋型”的特点，170cm 处对应了氧同位素 1/2 期的分界线，在该

岩心的深度上可以划分出氧同位素 1 期和氧同位素 2 期两个地层，在目前的取样深度上仍然没有包括氧同位素 2 期的底界。氧同位素 1 期的沉积速率约为 14.17cm/ka。

由于 HD4、HD170、HD196A、HD319 岩心总体的碳酸钙变化呈现“太平洋型”，因此它们的地层划分主要参照 SO50-29KL 的碳酸钙旋回的结果。HD4 的碳酸钙含量为 4.10% ~6.61%，HD170、HD196A、HD319 的碳酸钙含量分别为 2.74% ~8.68%、2.93% ~7.22%和 4.48% ~14.22%。这 4 个岩心的碳酸钙百分含量很低，显示了陆源物质的稀释作用影响了碳酸钙的含量变化。这种碳酸钙含量特点表明，韩江、曾文溪和高屏溪等河流物质的输入，控制了 HD4、HD170、HD196A 和 HD319 的碳酸钙旋回。从图 3-28F 可以看出，HD4 岩心的变化特点与 SO50-29KL 非常相似，显示了冰期碳酸钙含量高于间冰期的“太平洋型”特点，该岩心的 190cm 处对应了氧同位素 1/2 期分界线，470cm 处大致对应于氧同位素 2/3 界线，沉积年龄距今分别为 12ka 和 24ka。据此我们可以计算出，HD4 岩心氧同位素 1 期的平均沉积速率约为 15.83cm/ka，氧同位素 2 期的平均沉积速率约为 23.33cm/ka。HD170 岩心的碳酸钙曲线存在两个明显的高低旋回，包括了氧同位素 1 期和 2 期的沉积序列，与 SO50-29KL 的变化吻合（图 3-28G），490cm 处对应于氧同位素 1/2 期界线；HD196A 在剔除 90cm 和 170cm 两个孤立的异常点外，碳酸钙曲线图 3-28H 仍然呈现了“太平洋型”的特点，其 500cm 处对应于氧同位素 1/2 期分界线，同样具有氧同位素 1 期和 2 期的沉积序列；HD319 岩心的碳酸钙变化特点不算太清晰，不过对照 SO50-29KL 参考线，仍然可以大致识别出 450cm 对应了氧同位素 1/2 期分界线。HD170、HD196A 和 HD319 在目前的取样深度上没有达到氧同位素 2 期底界，因此只可计算出它们在氧同位素 1 期的平均沉积速率，分别约为 40.83cm/ka、41.67cm/ka 和 37.50cm/ka。可见，该水深环境下的沉积速率非常高，与前面推测的河流物质的大量输入的结果非常吻合。

处于溶跃面之下的 HD77、HD83、HD85、HD86V、HD109、HD133、HD200、GC10 8 条岩心中，除了 HD85 和 GC10 外，它们的碳酸钙旋回基本上为“太平洋型”（图 3-28J ~ Q）。HD85 是由于取样深度有限，碳酸钙曲线未能有效地显示出其变化规律，而 GC10 则在多个层位存在异常的重力流沉积，扰动了正常的沉积序列，因此其碳酸钙沉积旋回无法识别。具体来看，HD77 的碳酸钙含量为 1.46% ~44.43%，HD83 的碳酸钙含量为 1.74% ~6.45%，HD85 为 3.20% ~10.77%，HD86V 为 1.69% ~7.02%，HD109 为 0.54% ~7.23%，HD133 为 2.01% ~59.39%，HD200 为 0.96% ~5.32%，GC10 为 4.73% ~53.60%，这些沉积环境岩心的碳酸钙含量变化较大，其中 HD77、HD133、GC10 岩心的深部碳

酸钙含量均大于40%。

HD77 岩心顶部第一个碳酸钙含量低旋回的最后一个值大约在 371.5cm 处，参照 SO50-29KL 曲线，HD77 岩心的氧同位素 1/2 期界线大致可以划分在该层位（图 3-28J）。HD77 岩心 376cm 附近的浮游有孔虫 AMS^{14}C 测年值为 12 160 ± 60aBP（陈芳等，2006），即约 12kaBP，该年龄值的层位与 HD77 岩心的碳酸钙地层划分的 371.5cm 非常接近，证实了 371.5cm 大致为 HD77 岩心氧同位素 1/2 期的分界线。根据这一地层划分，计算出 HD77 岩心氧同位素 1 期的平均沉积速率约为 30.99cm/ka。

HD83 的碳酸钙百分含量曲线显示了 3 个时期的沉积序列。250cm 处对应于氧同位素 1/2 期分界线，490cm 大致为氧同位素 2/3 期分界线。该岩心包括了氧同位素 1 期、2 期和 3 期的沉积地层，根据这些地层对应的沉积时间界限，计算出它在氧同位素 1 期的平均沉积速率约为 20.83cm/ka，氧同位素 2 期的平均沉积速率约为 20.00cm/ka。HD86V、HD109 和 HD200 的碳酸钙曲线同样与 SO50-29KL 的趋势吻合，呈现了“太平洋型”碳酸钙旋回的特征，清晰地显示了 3 期的沉积序列。HD86V 岩心的 170cm 对应了氧同位素 1/2 期的分界线，430cm 为 2/3 期分界线，据此计算得出氧同位素 1 期的平均沉积速率约为 14.17cm/ka，氧同位素 2 期的平均沉积速率约为 21.67cm/ka。HD109 岩心的 190cm 处为氧同位素 1/2 期分界线，390cm 处为 2/3 期界限，该岩心在氧同位素 1 期的平均沉积速率约为 15.83cm/ka，末次冰期的平均沉积速率约为 16.67cm/ka。HD200 岩心的 151.5cm 处为氧同位素 1/2 期分界线，310cm 处为氧同位素 2/3 期分界线，它在氧同位素 1 期的平均沉积速率约为 12.63cm/ka，在氧同位素 2 期的平均沉积速率约为 13.21cm/ka。

HD133 岩心的碳酸钙值变化幅度较大（图 3-28O），但曲线变化特征不是十分清晰。不过，陈芳等（2006）研究南海沉积特征时，运用 AMS^{14}C 对浮游有孔虫进行测年，获得 260 ~ 280cm 处的年龄为距今 16ka 左右。因此，根据这一测年结果，仔细分析 HD133 岩心的碳酸钙曲线变化特征，认为 190cm 大致为氧同位素 1/2 期的分界线是合适的，距今年龄大约为 12ka。从而可以算得该岩心在氧同位素 1 期平均沉积速率约 15.83cm/ka。

通过碳酸钙地层学研究发现，南海台西南海域的沉积岩心按照沉积环境可以分成 3 组：第 1 组为南海碳酸盐溶跃面之上、碳酸钙旋回遵循南海“溶跃面规律”的沉积物，分别为 HD26、HD48 和 HD69，分布在南海 2000 ~ 3000m 等深线范围内（图 3-1）；第 2 组为溶跃面之上、不遵循南海碳酸钙旋回“溶跃面规律”的沉积物岩心，它们主要临近河口入海处，受河流携带的陆源物质的影响，这类岩心包括 HD4、HD170、HD196A 和 HD319，主要分布在研究区的东

北角（图3-1）；第3组为溶跃面之下、碳酸钙旋回遵循南海“溶跃面规律”的沉积物岩心，包括HD77、HD83、HD86V、HD109、HD133、HD200，分布在海区东北偏东的位置（图3-1）。这3组岩心的平均沉积速率存在差别（表3-6），其中第2组岩心的平均沉积速率最高，第3组次之，第1组相对较低。根据各组岩心的分布位置（图3-1），可以推测台西南海域的物源输入主要来自东北方向，其中韩江、台湾高屏溪、曾文溪，甚至长江口的河流物质的供应，是该区物源的主要来源。

表3-6　南海台西南海域沉积物岩心地层氧同位素期划分及平均沉积速率

分组	站位	氧同位素期分界线深度/cm			氧同位素各期平均沉积速率/（cm/ka）		
		1/2(12kaBP)	2/3(24kaBP)	4/5(71kaBP)	1期	2期	3~4期
1	HD26	190	—	—	15.83	—	—
	HD48	170	—	—	14.17	—	—
	HD69	90	470	832	7.50	31.67	7.70
2	HD4	190	470	—	15.83	23.33	—
	HD170	490	—	—	40.83	—	—
	HD196A	500	—	—	41.67	—	—
	HD319	450	—	—	37.50	—	—
3	HD77	371.5	—	—	30.99	—	—
	HD83	250	490	—	20.83	20.00	—
	HD86V	170	430	—	14.17	21.67	—
	HD109	190	390	—	15.83	16.67	—
	HD133	190	—	—	15.83	—	—
	HD200	151.5	310	—	12.63	13.21	—

3.4.2　主量元素及微量元素特征

如上所述，根据碳酸钙旋回的变化特点与地层划分，将南海台西南海域的15条沉积物岩心划分为3组，以有利于更加清晰地讨论其化学元素的变化特点。

第1组岩心主要分布在水深2465~2778m环境，总体上以正常深海沉积为主

（陈芳等，2006），它们的 $CaCO_3$ 含量在 3 组岩心中含量最高。HD26、HD48 和 HD69 岩心的化学组分在氧同位素 2 期和氧同位素 1 期呈现了一定的变化特征（图3-29 ~ 图 3-34）。HD26 岩心的 Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、K_2O、TiO_2、MgO、Fe_2O_3 从氧同位素 2 期地层的 570cm 起，至整个氧同位素 1 期，相对比较稳定（图 3-29），仅仅是 Al_2O_3、K_2O、Ti_2O 、MgO 和 Fe_2O_3 等在 150cm 附近略有波动，可能反映了河流物质输入增加的短期变化。MnO 基本上保持稳定，仅仅是在氧同位素 1 期 30cm 处至海底表面，含量突然激增，这是它的氧化物或氢氧化物容易在海底表面形成的结果。P_2O_5、Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、K_2O、MgO、TiO_2、Fe_2O_3 等的变化趋势相似，在 570cm 附近出现一个低值。沉积物中的 P_2O_5 主要来自有机质、海鱼骨骼和氧化铁中（Froehlich et al.，1988；van Cappellen and Berner，1988；van Cappellen and Ingall，1994），这三种物质对磷具有很强的吸附作用，P_2O_5 可以反映古生产力和陆源输入，但从其变化趋势与其他亲陆源的氧化物来判断，该岩心的 P_2O_5 主要受陆源物质输入影响。从各元素氧化物含量物变化情况来看，在氧同位素 2 期地层 570cm 之下，各元素氧化物含量均显著降低，反映了当时存在一个物源供应变少的阶段。同样，HD26 岩心的微量元素 Co、Cu、Ni、Pb、Cr、Zn、Zr、Ba、Sc 同样具有主量元素的变化特点，在氧同位素 2 期地层 570cm 之下，所有的元素均出现一个含量低谷（图 3-30），同样揭示了陆源物

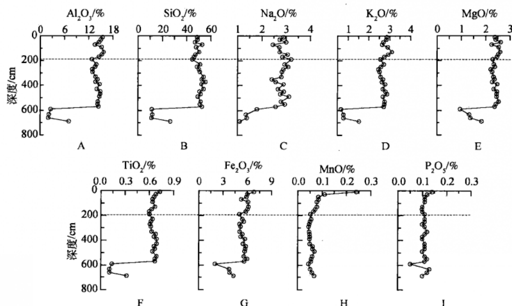


图 3-29　HD26 岩心主量元素变化剖面

质输入直接影响该岩心化学组分的变化。值得注意的是，Sr 的含量变化与其他的微量元素的增长呈反相关系，在 570cm 之下突然增加，从稳定的 300×10^{-6}激增到 900×10^{-6}以上。海洋沉积物中的 Sr 往往存在于生物体中，因此 Sr 的增加，反映了当时陆源物质输入的稀释作用降低、钙质生物较高的沉积环境。可见，HD26 岩心在其整个沉积历史上，曾经存在河流物质供应变少的阶段，而这个阶段主要发生在氧同位素 2 期底部 570cm 之下。

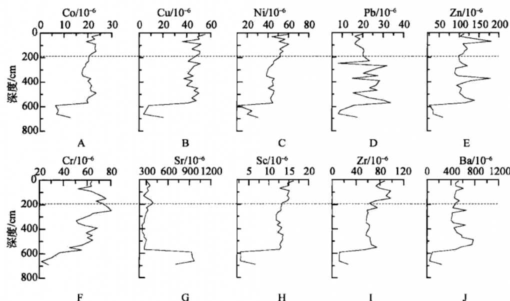


图 3-30　HD26 岩心微量元素变化剖面

HD48 岩心的主量元素中，Al_2O_3、K_2O、TiO_2、MgO、Fe_2O_3、P_2O_5 整体上变化相对比较稳定（图 3-31），仅仅是 MgO 在氧同位素 1 期出现一个明显的变化峰值，从该时期的 $CaCO_3$ 含量达到了最高值来看，可知 MgO 主要存在于钙质生物（有孔虫）中。SiO_2、Na_2O、MnO 含量在氧同位素 1 期和氧同位素 2 期均发生较明显的波动，SiO_2 在末次冰期 500cm 以下比较稳定，含量为整个岩心沉积序列中最高值，自 500cm 往上，逐渐降低，在氧同位素 2 期与氧同位素 1 期的分界线上达到最低值，Na_2O 和 MnO 也呈现相似的变化特点。岩心的微量元素在垂直剖面上的变化也呈现与主量元素一样的变化趋势，大部分在冰期和间冰期的分界线上处于最低含量值，只有 Sr、Zr 和 Ba 的趋势相反。前面表层沉积物分析结果显示，Al_2O_3、K_2O、TiO_2 等元素含量主要受陆源物质的影响。前人研究（Wehausen and Brumsack，2002）指出，晚更新世以来的南海沉积物中 Al、K 主要反映河

流沉积的变化，Si、Ti、Zr 主要是反映风成沉积的变化，Ba 主要反映当时的表层生产力。然而，Peterson 等（2000）和 Haug 等（2003）在研究大西洋古气候变迁时，Ti 被用于指示河流物质的输入。因此，综合考虑各种因素和分析各种元素的变化特征，该岩心的河流物质输入在氧同位素 2 期变化不大，仅仅在氧同位素 1 期地层的顶部出现过一次较大的河流物质的输入，而该岩心的 SiO_2 的变化可能不仅仅是风成沉积的指示，更多的是反映陆源物质和生物作用的变化。在 500cm 之下的冰期地层，SiO_2 与 Al_2O_3 含量变化趋势相近，可以看出 SiO_2 主要受陆源作用的影响，而在 500cm 之上的部分冰期地层至间冰期地层，其变化趋势不再与 Al_2O_3 同步，而与 $CaCO_3$ 含量变化成反相，显示了随着地质环境的变化，钙质生物的大量繁殖降低了 SiO_2 的含量比例，因此，该时期的生物作用影响了 SiO_2 的变化。同时，在氧同位素 1/2 期/间冰期界线之后 Al_2O_3 缓慢下降和 Zr 的增加（图 3-31，图 3-32），都表明在冰期向间冰期过渡期间，河流物质输入减少，风成物质短期增加。

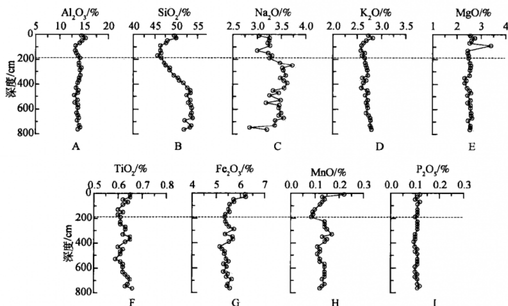


图 3-31 HD48 岩心主量元素变化剖面

HD69 岩心的 Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、K_2O、TiO_2 以及 Fe_2O_3 在整个岩心中的变化趋势基本相似，在冰期含量较高，而在间冰期的含量变低（图 3-33）。这些亲陆源的元素含量的变化特征表明，随着南海冰期海平面下降，出露陆地面积增大，使得陆源物质输入量增加，而间冰期则反之。这种规律在 HD69 岩心中表现

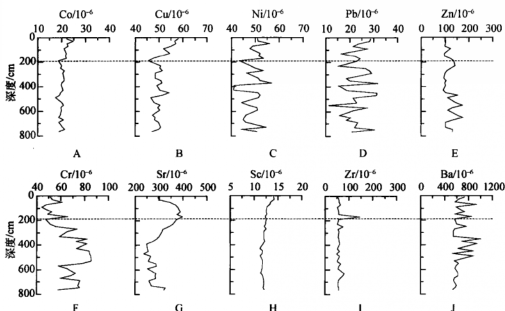


图 3-32　HD48 岩心微量元素变化剖面

的最为明显，与其碳酸钙旋回一样，灵敏地记录了南海冰期和间冰期的气候变化。MnO 基本上在整个岩心沉积序列中变化不大，仅仅在末次间冰期的沉积物浅表层含量突然增加，这与沉积物浅表层相对富氧有关，因为在富氧环境下，Mn 离子多以颗粒态 MnO 沉淀富集。P_2O_5 的变化保持相对稳定，可能显示该站位所处的水深位置的生产力变化不大。微量元素中，Pb、Zn、Cr、Zr 的变化趋势相对明显地显示了陆源物质输入的变化，在冰期的含量相对较高（图 3-34）。而 Sr 的变化趋势与 $CaCO_3$ 十分相似，显示了 Sr 主要吸附在钙质生物壳体中，属于亲生物源的特征。Ba 主要在冰期的后期以及间冰期含量较高，可能反映了表层生产力逐渐增强的特点。

第 2 组岩心主要位于研究区的东北角，台湾海峡入海口处，水深为 1616～2420m，主要包括 HD4、HD170、HD196A 以及 HD319 岩心，陆源物质特别丰富、沉积类型比较单一、未见非正常沉积（陈芳等，2006）。该组岩心的显著特点是 $CaCO_3$ 含量很低（图 3-28F～I）。整体上来看，Al_2O_3、SiO_2 等与陆源物质密切相关的氧化物的含量较高，而且比较稳定，表明该沉积环境的陆源物质的供应比较丰富和稳定，在冰期和间冰期的变化不大（图 3-35～图 3-42）。

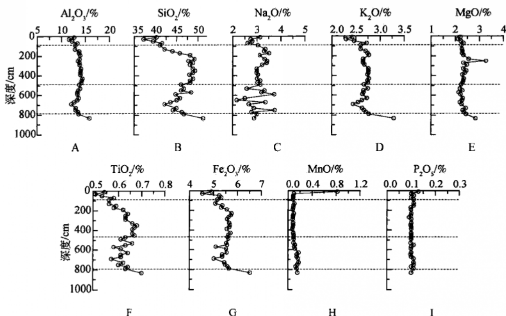


图3-33 HD69岩心主量元素变化剖面

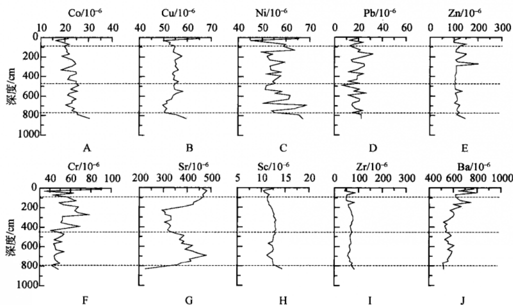


图3-34 HD69岩心微量元素变化剖面

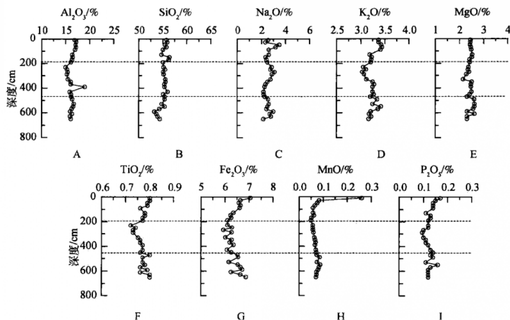


图 3-35　HD4 岩心主量元素变化剖面

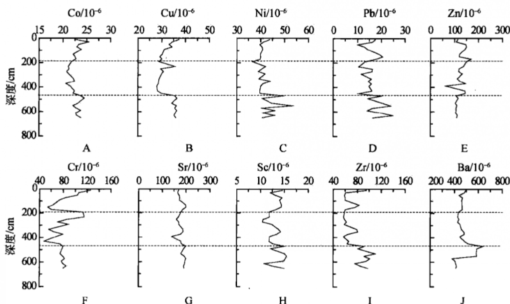


图 3-36　HD4 岩心微量元素变化剖面

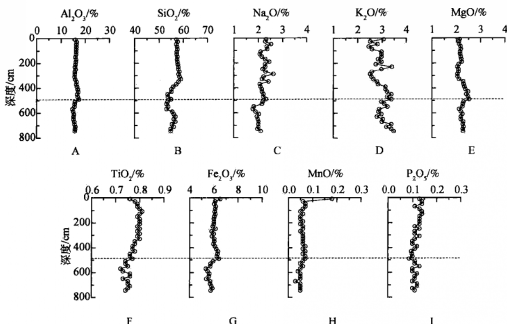


图 3-37 HD170 岩心主量元素变化剖面

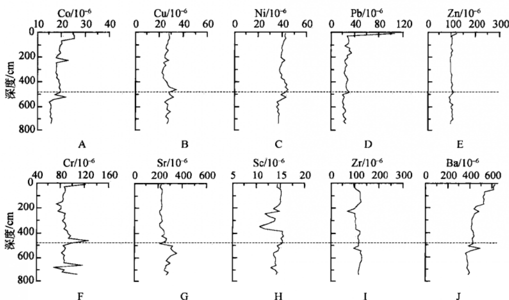


图 3-38 HD170 岩心微量元素变化剖面

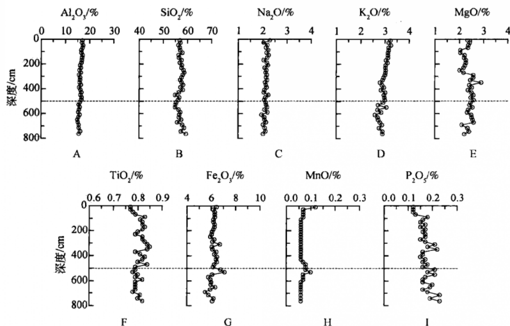


图 3-39 HD196A 岩心主量元素变化剖面

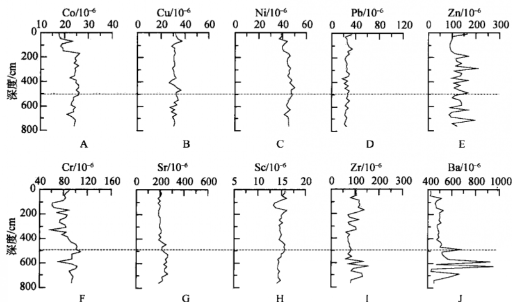


图 3-40 HD196A 岩心微量元素变化剖面

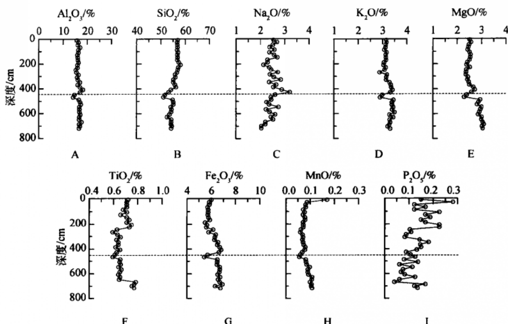


图 3-41 HD319 岩心主量元素变化剖面

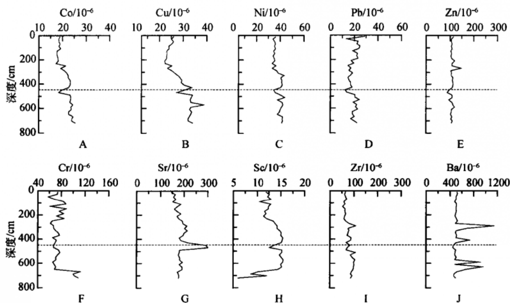


图 3-42 HD319 岩心微量元素变化剖面

HD4 岩心的 Al_2O_3 在氧同位素 2 期出现一个峰值，反映了在该时期出现过短暂的高陆源物质输入。SiO_2 在整个沉积时期均保持较稳定的含量。Na_2O、K_2O、MgO 则呈现了微小的波动，可能反映了陆源物质源区的气候变化。TiO_2 和 Fe_2O_3 含量在冰期含量较低，而在间冰期的含量较高，这表明冰期的河流携带的物质含较低的 Ti 和 Fe。MnO 在冰期/间冰期沉积中含量相对稳定，仅仅在最表层呈现最大值，其原因是 Mn 离子在富氧的海底表面容易形成氧化物沉淀。微量元素 Co、Cu、Ni、Pb、Sc 等含量均在 50×10^{-6}，含量波动不是十分显著，Cr、Zr 等在整个沉积序列变化相对明显，在冰期和间冰期的后期均呈现增高的趋势，显示了物源的变化。与海洋生产力密切相关的 Ba，在氧同位素 2 期底界出现一个峰值，显示了该时期海洋生产力比其他时期旺盛。

HD170 岩心各主量元素的变化也相对稳定，Al_2O_3 的含量在冰期和间冰期地层中几乎保持不变，SiO_2 仅仅在冰期/间冰期分界附近略有降低，可能主要是硅质生物变化的影响，而陆源硅质的输入变化不大。TiO_2 从冰期到间冰期略为增加的特点，显示了河流物质在间冰期稍微增加。该岩心微量元素 Co、Cu、Cr、Sc、Zr 等在冰期和间冰期沉积略有波动，主要受到陆源物质输入的影响。Ba 在氧同位素 2 期出现一个峰值，与 HD4 的 Ba 的情况相似，反映了海洋古生产力的短暂增加。HD196A 岩心的 Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、K_2O 的含量在冰期和间冰期保持相对稳定，MgO、TiO_2、Fe_2O_3 呈现一些波动，总体上显示了陆源物质相对稳定。MnO 在冰期顶界和间冰期顶界都有所增加，说明冰期最后阶段也和间冰期现代海洋表面一样，相对富含氧气。微量元素 Co、Cu、Ni、Pb、Sc 等没有明显波动，Zn、Cr 和 Zr 在整个地层中出现了较明显的变化。Ba 含量在氧同位素 2 期出现多个峰值，也显示了随着冰期陆源物质输入增加，陆缘海区古生产力随之增加的特点。HD319 岩心的主量元素变化也不大，所有氧化物在氧同位素 2 期/氧同位素 1 期分界线上略有降低，显示了在该时期陆源物质的变化，但总体上陆源物质的供应还是比较稳定的。P_2O_5 的含量在氧同位素 1 期和氧同位素 2 期均有较大的波动，但在氧同位素 1 期含量较高。微量元素同样在氧同位素 2 期/氧同位素 1 期分界线上存在波动，记录了该时期物源的变化。Sr 在 500cm 达到最高值，与 $CaCO_3$的变化曲线一致，显示了它主要反映了钙质生物的变化。Ba 含量变化曲线表明，HD319 岩心在氧同位素 2 期和氧同位素 1 期存在短暂的古生产力的增加。

从 HD4、HD170、HD196A 以及 HD319 岩心的主量元素和微量元素含量变化来看，该组岩心的陆源输入比较稳定，但在冰期和间冰期的不同阶段存在不同陆源物质的差异，而且古生产力也略有波动。这与这些岩心处于水深较浅，距离陆岸较近的沉积环境非常吻合，冰期和间冰期海平面的升降对它们物源的影响不大。

第 3 组岩心的水深为 3008 ~ 3426m，是南海台西南海域取样水深最大的区

域。该组岩心岩性复杂、浊流沉积比较发育，陆源物质石英、长石和生物碎屑明显增加（陈芳等，2006）。因此，在化学组分上出现多变的现象，在冰期和间冰期沉积中各化学组分变化情况较前面两组复杂（图3-43～图3-58）。

HD77岩心的 Al_2O_3、SiO_2、K_2O、MgO、TiO_2、Fe_2O_3 变化趋势比较一致（图3-43），在氧同位素2期400～550cm地层均出现一个明显的低值，与该岩心的 $CaCO_3$ 呈现反相变化，表明在冰期海平面下降的时候，该岩心所处水深的海洋环境钙质生物相当丰富，主要以陆源物质较低、钙质生物为主的沉积组分。MnO在该岩心层位也明显变低，表明该层位对应的沉积环境相对厌氧，因为厌氧状态下Mn主要以溶解态存在于水体中。这与该时期生物活跃，消耗较多的氧气的古环境吻合。从 P_2O_5 的变化来看，并没有与生物源的 $CaCO_3$ 共变，表明物源输入的影响比生物要大，它主要来自陆源物质。微量元素的变化曲线基本上也在氧同位素2期呈现一个明显的谷，主要反映了生物碳酸钙沉积对它们的影响（图3-44）。唯有Sr的变化与 $CaCO_3$ 一致，表明该岩心中的Sr主要来自于生物源。

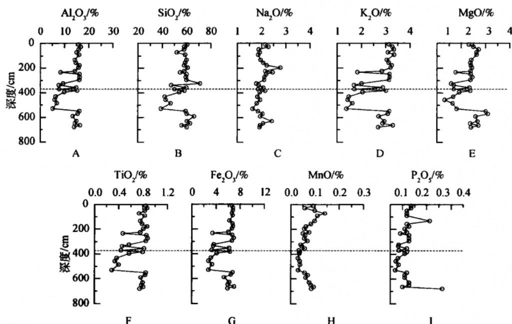


图3-43 HD77岩心主量元素变化剖面

HD83岩心化学组分在冰期和间冰期的变化不大，表明该岩心所处的沉积环境的物源输入相对稳定、钙质生物没有出现大量繁殖的现象。不过，SiO_2 在氧同位素1期较高，可能反映了硅质生物组分的变化。TiO_2 的变化趋势在氧同位素1期达到

最高，表明河流物质的输入在现代明显有增加的趋势（图3-45）。微量元素Co、

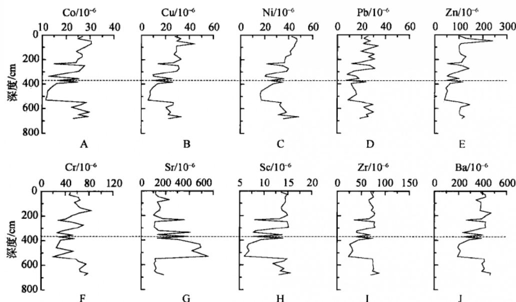


图3-44 HD77岩心微量元素变化剖面

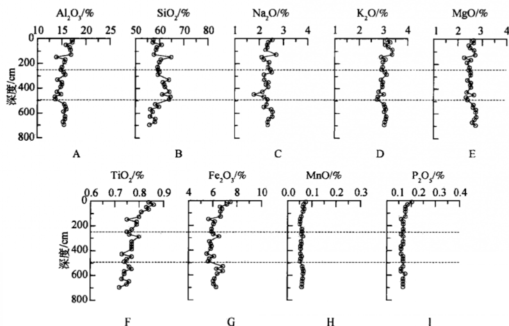


图3-45 HD83岩心主量元素变化剖面

Cu、Ni、Sc 等与 Al_2O_3 的变化相似（图3-46）。Sr 与 $CaCO_3$ 的变化相一致，表明其主要来自钙质生物。Ba 在末次间冰期上部和氧同位素 3 期地层含量较高。

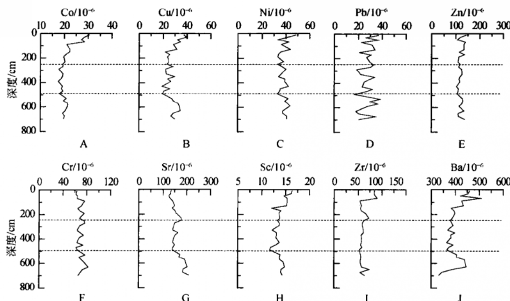


图 3-46　HD83 岩心微量元素变化剖面

HD85 岩心的 Al_2O_3、K_2O、MgO、TiO_2 等在 300cm 层位均出现一个低值，在其余地层中保持相对稳定（图 3-47），它们的变化趋势与 $CaCO_3$ 反相，表明主要受到钙质生物沉积的影响，该层位发现有钙质生物粉砂质薄层（陈芳等，2006）。SiO_2、Fe_2O_3 在 300cm 层位的波动，可能与该层位存在碎屑流沉积有关，MnO 则可能跟钙质生物有关，因为在某些情况下，MnO 有吸附碳酸盐的现象（Boyle，1983）。P_2O_5 的含量在整个沉积序列上保持稳定。微量元素 Co、Cu、Ni、Pb、Cr、Sc、Zr 等也是在 300cm 处出现波动（图 3-48），总体上与大部分主量元素变化一致，Zn 在 150cm 附近出现一个高值，可能与该岩心陆源碎屑物质组分的变化有关，该层位的物源比较富含 Zn 元素。Ba 在 200 ~ 500cm 变化明显，可能与陆地碎屑有关。研究发现，HD85 岩心在 190 ~ 534cm 层段陆源碎屑矿物含量偏高，并发现有重晶石（陈芳等，2006）。

HD86V 岩心的主量元素在冰期和间冰期没有出现明显的波动（图 3-49），显示了沉积环境和物源的相对稳定。仅仅是 MnO 在沉积物表面含量出现峰值，这与 Mn 在海底表面容易形成氧化物的特性有关。微量元素也表现得比较稳定，只有 Zn 和 Ba 在氧同位素 3 期的间冰期地层含量稍高（图 3-50）。HD86V 岩心的主

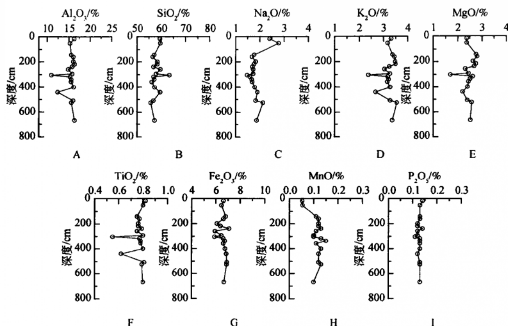


图 3-47　HD85 岩心主量元素变化剖面

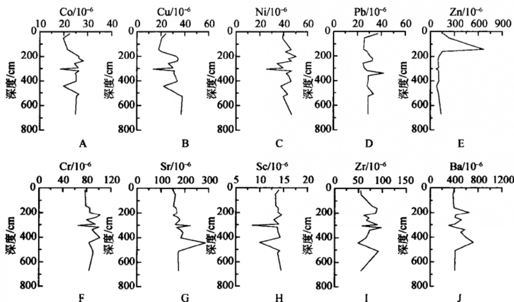


图 3-48　HD85 岩心微量元素变化剖面

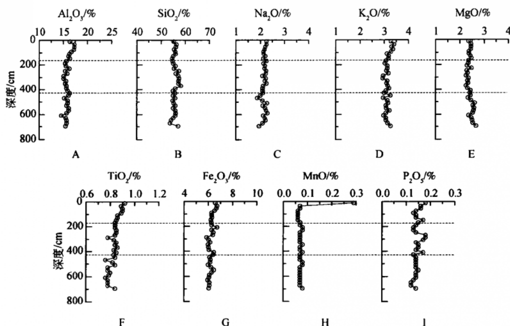


图 3-49 HD86V 岩心主量元素变化剖面

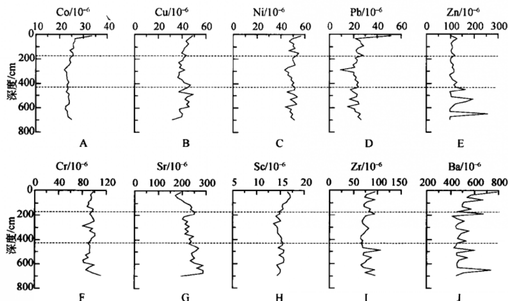


图 3-50 HD86V 岩心微量元素变化剖面

量元素和微量元素的变化表明，该岩心的沉积组分比较稳定单一，这与以前的研究成果一致，该岩心的岩性比较单一，沉积物主要有石英、长石、黏土和钙质生物组成（陈芳等，2006）。

HD109 岩心的化学组分与 HD86V 比较相似，所有的主量元素含量均没有明显的变化，表明在冰期和间冰期的沉积环境变化不大（图 3-51）。微量元素也没有出现太大的波动，只有 Pb、Zn、Sr、Zr、Ba 在氧同位素 2 期和氧同位素 1 期出现短暂的变化（图 3-52），Pb、Zn、Zr 的波动可能与物源的变化有关，Sr 主要受生物碳酸钙的影响，与 $CaCO_3$ 的变化一致。Ba 在氧同位素 2 期和氧同位素 1 期出现的峰值，可能与重晶石的沉积有关。

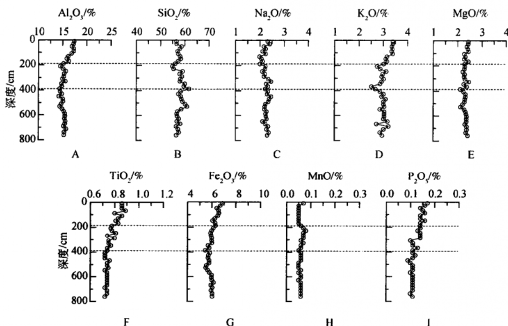


图 3-51 HD109 岩心主量元素比较剖面

HD133 岩心的化学组分变化较大，Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、K_2O、MgO、TiO_2、Fe_2O_3 等在氧同位素 2 期 260 ~ 400cm 的含量明显偏低，与上下地层形成明显的对比（图 3-53）。这些元素的含量变化与 $CaCO_3$ 变化呈现反相，显示了它们的含量受生物沉积的稀释。260 ~ 400cm 主要的岩性为含钙质生物的砂（陈芳等，2006），进一步说明了该岩心存在生物碳酸钙的沉积序列。只有 MnO 和 P_2O_5 的含量没有受到生物沉积的影响，在整个岩心中保持较稳定。除了 Sr 以外，所有的微量元素也在 260 ~ 400cm 层位含量偏低（图 3-54），而 Sr 则表现为含量达到最高值，

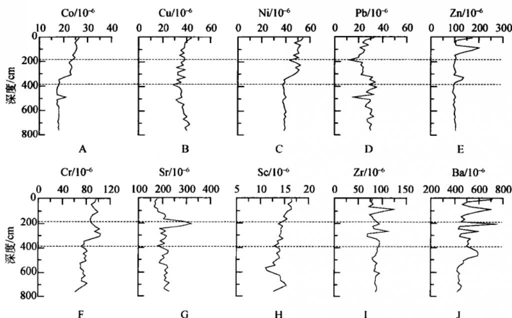


图3-52 HD109 岩心微量元素变化剖面

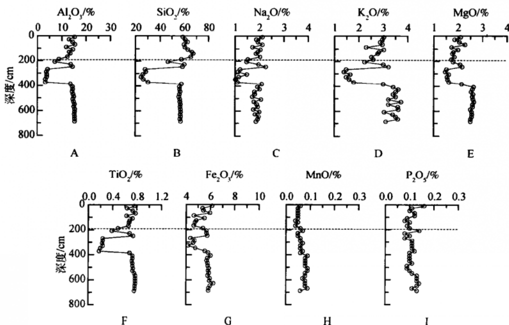


图3-53 HD133 岩心主量元素变化剖面

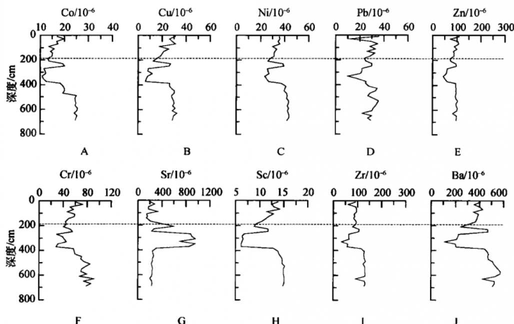


图 3-54　HD133 岩心微量元素变化剖面

与 $CaCO_3$ 的变化趋势一致。

HD200 岩心的 Al_2O_3 在整个沉积序列保持稳定，含量在 16% 左右。SiO_2 在氧同位素 2 期和氧同位素 3 期间冰期的若干地层略有增加，但幅度不大。Na_2O、MgO 和 Fe_2O_3 变化不大，K_2O、TiO_2 在氧同位素 2 期开始，一直到氧同位素 1 期的现代沉积，略有降低，P_2O_5 则正好表现相反的趋势。TiO_2 和 K_2O 的变化特点，反映了氧同位素 2 期之后，该岩心的河流物质输入略有降低（图 3-55）。微量元素中，Co、Ni 相对保持稳定，Cu 在岩心的底部出现一个峰值，Pb、Zn 在整个沉积时空跨度上出现 3 次峰值，Cr、Sc、Zr 等也存在一定的含量波动（图 3-56）。Sr 的变化曲线与 $CaCO_3$ 非常一致，显示了其亲生物源的特性。Ba 的变化趋势与 P_2O_5 很相似，自氧同位素 2 期以来，含量较高，反映了海洋生产力的增加。

GC10 岩心的主量元素和微量元素的变化呈现比较复杂的情况，跟 $CaCO_3$ 一样，无法识别它在沉积历史上的演变。岩心的 Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、K_2O、MgO、TiO_2、Fe_2O_3 等主量元素以及 Co、Cu、Ni、Pb、Zn、Cr、Sr、Sc、Zr、Ba 等微量元素在整个岩心中含量高低交替变化（图 3-57，图 3-58），显示了该岩心沉积环境非常不稳定。该岩心存在很大一部分非正常的半深海 - 深海沉积，沉积物粒度

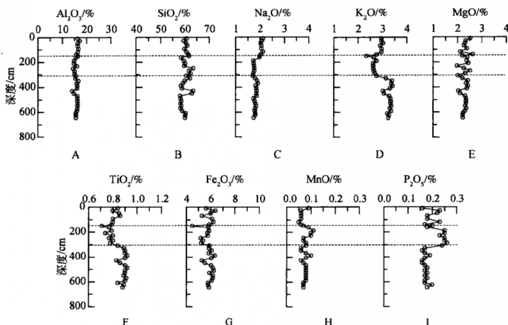


图 3-55 HD200 岩心主量元素变化剖面

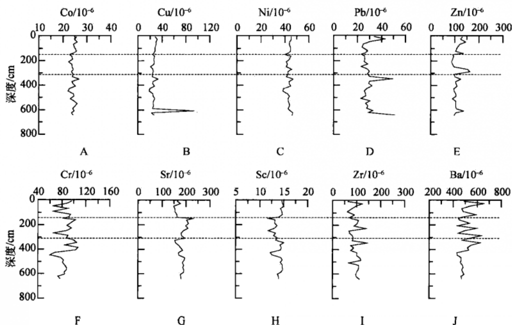


图 3-56 HD200 岩心微量元素变化剖面

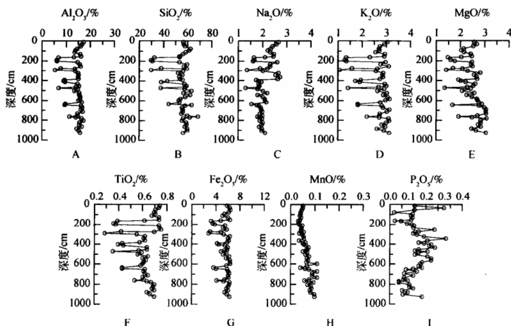


图 3-57 GC10 岩心主量元素变化剖面

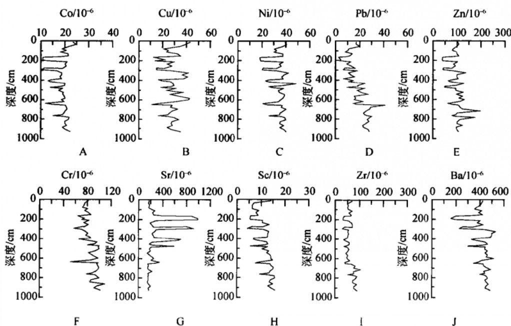


图 3-58 GC10 岩心微量元素变化剖面

分析表明，该岩心的粒度呈现多成因的双峰分布，显示了复杂的水动力条件。有孔虫生物地层学研究也表明，该岩心存在大量的再沉积，存在生物沉积和陆源碎屑沉积交替互存的现象，重力流再沉积现象发育（梁金强等，2005）。因此，该岩心化学组分复杂变化，是由其存在重力流沉积所致。

从上面的3组岩心的化学组分变化特点可知，第1组岩心属于正常的深海—半深海沉积，沉积物组分容易受冰期/间冰期海平面变化、物源输入变化影响，碳酸钙沉积相对较高；第2组岩心的陆源物质组分非常丰富，沉积物中的化学组分变化不大，反映了陆源物质供应的稳定；第3组岩心部分岩心化学组分变化复杂，既有正常的深海沉积，也存在非正常沉积（重力流沉积），岩性变化相对复杂，碳酸盐沉积总体较低，以浊流沉积发育为特点。总体上说，3组岩心的物质来源主要来自陆源，以陆地的岩屑、风化物质为主。

3.4.3 有机碳特点

沉积物中有机质含量往往可以指示其生烃能力，例如，生物成因天然气就可以通过有机质的微生物分解而形成。海洋沉积物中 CH_4 和 CO_2 的碳源主要来自有机碳（Paull et al.，2000）。因此，掌握南海台西南海域沉积物岩心的有机质含量情况，有助于评价该海区天然气赋存的可能性。

南海台西南海域15条岩心的有机碳含量如表3-7所示，从表3-7可以看出，3组不同水深范围的岩心的有机质含量差别不明显，总体上有机碳含量属于中等偏高。HD26、HD48、HD69岩心的有机碳最小值分别为0.16%、0.90%、0.66%，最大值分别为1.51%、1.81%、1.53%，平均值分别为0.87%、1.47%、1.11%。HD4、HD170、HD196A、HD319岩心的有机碳含量最小值分别为0.61%、0.62%、0.71%、0.62%，最大值分别为1.61%、1.44%、1.91%、1.13%，平均值分别为1.03%、1.00%、1.08%、0.76%。第3组岩心的有机碳情况也基本如此，HD77有机碳最小值为0.22%，最大值为0.90%，平均值为0.58%；HD83有机碳最小值为0.46%，最大值为1.06%，平均值为0.76%；HD85有机碳最小值为0.48%，最大值为1.25%，平均值为0.69%；HD86V有机碳最小值为0.82%，最大值为1.61%，平均值为1.26%；HD109有机碳最小值为0.72%，最大值为1.46%，平均值为1.18%；HD133、HD200、GC10岩心的有机碳最小值分别为0.32%、0.50%、0.42%，最大值分别为1.35%、1.19%、1.74%，平均值分别为0.85%、0.85%、0.81%。

表 3-7 南海台西南海域各岩心有机碳含量

站位	水深/m	最小值/%	最大值/%	平均值/%
HD4	2232	0.61	1.61	1.03
HD26	2465	0.16	1.51	0.87
HD48	2778	0.90	1.81	1.47
HD69	2640	0.66	1.53	1.11
HD77	3378	0.22	0.90	0.58
HD83	3192	0.46	1.06	0.76
HD85	3265	0.48	1.25	0.69
HD86V	3150	0.82	1.61	1.26
HD109	3218	0.72	1.46	1.18
HD133	3248	0.32	1.35	0.85
HD170	1616	0.62	1.44	1.00
HD196A	2420	0.71	1.91	1.08
HD200	3426	0.50	1.19	0.85
HD319	1730	0.62	1.13	0.76
GC10	3008	0.42	1.74	0.81

各岩心有机碳垂直剖面上的变化趋势，基本上随深度的增加而增加（图 3-59），在沉积历史上有机碳的保存条件较好，这与各岩心较高的沉积速率有关。有机质在氧化环境中容易被氧化破坏，尤其在低沉积速率的情况下，大量有机质在被埋藏保存之前易被氧化，高沉积速率有利于及时地把机质封存于厌氧沉积物（Berner，1985）。根据碳酸钙地层学估算台西南海域沉积速率属于较高的水平（表 3-6），因此该海区有机碳得到了较好的保存。

陆缘海的海洋沉积物中的有机碳，主要来自陆地碎屑物质的输入，而有机碳在沉积物的循环转变主要包括厌氧条件下的硫酸盐还原和富氧环境下的氧化破坏。而其中厌氧的硫酸盐还原过程产生 CO_2，是沉积物中甲烷形成的一个重要物源。台西南海域沉积物岩心的有机碳含量平均值都大于 0.50%，与表层有机碳情况一样，明显大于含生物气地层总有机碳的最低值，具有产气的先决条件。布莱克海台天然气水合物区 994、995、997 站位沉积物岩心的有机碳含量主要为 0.50% ~ 1.50%，足以生产大量的生物成因的甲烷（Paull and Mastsumoto，2000）。可见，南海台西南海域沉积物岩心偏高的有机碳含量，满足生产烃类生物气的条件。

A HD4 B HD26 C HD48 D HD69

E HD77 F HD83 G HD85 H HD86V

I HD109 J HD133 K HD177 L HD196A

M HD200 N HD319 O GC10

图 3-59 南海沉积物岩心有机碳含量剖面

3.4.4 稳定同位素特点

沉积物中全岩碳氧同位素可以反映沉积物中隐含的源区气候信息、碳酸盐成分的来源和沉积物中存在的各种地球化学过程。南海沉积物存在不同程度的碳酸盐组分（包括生物来源和碎屑来源的），有机质含量较高，因此分析沉积物全岩碳氧同位素，有助于掌握沉积物稳定同位素的总体情况，以及有机质成岩变化对沉积物全岩碳氧同位素的影响。虽然沉积物全岩碳氧同位素分析反映的是一种混合信息，但是仍然可以像单矿物分析一样，可以正确地揭示各种信息（Mutti, 2000）。尤其重要的是，天然气水合物伴生的沉积物的全岩碳氧同位素，可以作为识别天然气水合物赋存与否的一个参考标志（王家生和 Suess, 2002）。

我们分别选取了位于浅水和深水环境的 HD319 和 GC10 岩心进行稳定同位素研究，海平面的升降、物源的变化，在这两个位置存在一定差异，因此分别分析了这两条岩心的碳氧同位素值，用以代表两个沉积环境的情况。全岩的碳氧同位素分析结果如表 3-8 所示。HD319 岩心沉积物的碳同位素比值 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-2.04‰ \sim -0.02‰$，氧同位素比值 $\delta^{18}O_{PDB}$ 为 $-8.76‰ \sim -1.04‰$；GC10 沉积物的碳同位素比值 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-13.94‰ \sim +0.97‰$，氧同位素比值 $\delta^{18}O_{PDB}$ 为 $-8.71‰ \sim -0.09‰$。两个沉积物岩心中，HD319 的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 接近于一般海相碳酸盐的碳同位素比值（大约为 0），属于正常海相碳酸盐的沉积组分。GC10 的全岩碳同位素呈现两种不同的比值，一种与正常海相碳酸盐的比值相近，另一种比值偏负，最小可达 $-13.94‰$，明显小于正常海相碳酸盐的比值。将这两个岩心与东北太平洋水合物脊（Hydrate Ridge）沉积物的碳氧同位素投影在 C－O 同位素图上（图 3-60），可以看出，大部分沉积物的同位素比值属于海相碳酸盐的范围，但有部分数值开始往水合物脊沉积物的碳同位素比值靠近。

陈荣坤（1994）认为，在大气淡水成岩环境下碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}C_{PDB}$、$\delta^{18}O_{PDB}$ 具有强烈向负值漂移的趋势，两者均呈现较小的负值；在淡水和海水混合的成岩环境下表现为 $\delta^{13}C_{PDB}$ 大于 0，$\delta^{18}O_{PDB}$ 小于 0；正常海水环境下表现为 $\delta^{13}C_{PDB}$ 在 0 附近变化，$\delta^{18}O_{PDB}$ 为较小的负值；而在浅－深埋藏成岩环境下 $\delta^{13}C_{PDB}$ 随深度变化不大，$\delta^{18}O_{PDB}$ 则随埋深增加而减小（陈荣坤，1994）。王家生和 Suess（2002）认为，沉积物中甲烷在厌氧环境下与海水下渗的硫酸盐发生的还原过程，同样会影响沉积物局部的稳定同位素特征，尤其在有天然气水合物存在或富含甲烷的条件下更为明显。因此，HD319 和 GC10 岩心的碳氧同位素变化的原因，可能包括了沉积环境的因素，但也不排除沉积物中潜在的甲烷活动的地球化学过程的影响。

表3-8 HD319、GC10岩心全岩碳、氧同位素结果

站位	深度/cm	$\delta^{13}C_{PDB}$/‰	$\delta^{18}O_{PDB}$/‰	站位	深度/cm	$\delta^{13}C_{PDB}$/‰	$\delta^{18}O_{PDB}$/‰
HD319	32	-0.65	-4.23	GC10	65	-0.84	-4.03
	52	-0.73	-4.38		85	-0.14	-2.88
	72	-0.84	-4.48		105	0.09	-2.52
	92	-0.82	-4.37		122	0.49	-1.47
	132	-0.58	-4.09		143	0.25	-1.97
	152	-0.42	-4.01		182	0.97	-0.09
	172	-0.54	-4.28		225	-0.25	-2.65
	192	-0.46	-4.01		315	0.11	-1.24
	232	-0.36	-4.00		335	-0.36	-1.95
	252	-0.53	-4.21		355	-0.83	-4.69
	272	-0.67	-4.35		375	-0.15	-1.10
	292	-0.40	-3.72		425	0.91	-0.59
	332	-0.42	-3.09		445	-6.44	-2.63
	352	-0.72	-3.42		470	-5.38	-1.91
	372	-1.03	-4.04		485	-4.25	-3.20
	392	-1.09	-4.48		495	-4.05	-3.38
	432	-0.85	-3.34		515	-3.55	-3.48
	452	-0.22	-1.63		535	-3.20	-4.93
	472	-0.02	-1.04		555	-6.79	-1.47
	492	-0.91	-8.06		575	-7.75	-1.55
	532	-0.95	-8.47		593	-5.06	-3.34
	552	-1.13	-8.69		610	-10.28	-2.96
	572	-1.01	-8.61		629	-13.94	-3.56
	592	-0.99	-8.52		665	-3.32	-5.35
	632	-1.05	-8.76		685	-6.68	-6.18
	652	-1.10	-8.72		705	-10.13	-4.17
	672	-1.30	-8.55		725	-5.23	-7.28
	692	-2.04	-8.11		745	-5.29	-6.82
					765	-3.75	-6.52
					783	-4.14	-6.19
					795	-1.90	-7.56
					815	-3.07	-8.42
					835	-2.64	-8.27
					855	-1.88	-8.60
					875	-1.83	-8.71
					895	-1.58	-7.89
					915	-1.31	-8.02
					928	-1.52	-8.07

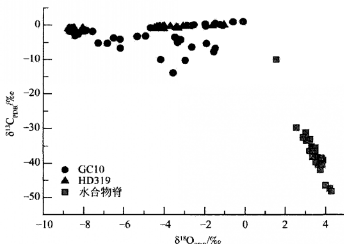


图 3-60 HD319 和 GC10 岩心沉积物全岩碳、氧同位素比值投影
水合物脊的数据引自王家生和 Suess，2002

因此，为了了解这两个岩心的同位素变化情况，有必要把握其在沉积时空尺度上的变化。HD319 岩心全岩的 $\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$ 在垂直剖面上的分布如图 3-61 所示。岩心的 $\delta^{13}C$ 值在整个剖面上变化不大，在典型的海相碳酸盐的范围波动。而在 692cm 则明显比其他层位的 $\delta^{13}C$ 值要小，在 $\delta^{13}C$ 剖面图上出现较明显的变化，即随深度增加，$\delta^{13}C$ 开始向负值方向漂移（图 3-61）。氧同位素比值 $\delta^{18}O$ 以

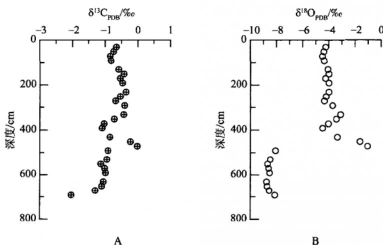


图 3-61 HD319 岩心全岩 C、O 同位素变化剖面

472cm 为界表现了明显不同的两种特征，472cm 之上地层的 $\delta^{18}O$ 大于 -5.00‰，472cm 以下的沉积物 $\delta^{18}O$ 则小于 -8.00‰，呈现了两种不同程度的负值。GC10 岩心的 $\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$ 在沉积剖面上的变化如图 3-62 所示。很明显，GC10 的碳同位素比值在 610～705cm 突然变小，最小值达 -13.94‰（图 3-62），显示了强烈的负漂移。$\delta^{18}O$ 值从岩心顶部至底部，呈现逐渐变负的趋势，在底层达到最小。

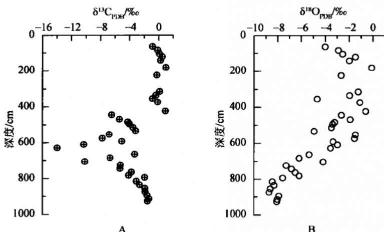


图 3-62 GC10 岩心全岩 C、O 同位素变化剖面

从 HD319 和 GC10 岩心的 $\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$ 变化剖面来看，局部地层的 $\delta^{13}C$ 值变化可能与地层中的某些地球化学过程有关。在富含甲烷的沉积物中，甲烷厌氧氧化过程（anaerobic methane oxidation，AMO）是一个普遍的微生物过程（Hinrichs and Boetius，2002），该过程典型的特征是往往在沉积物地层的硫酸盐离子和甲烷含量变低的交互带发生，亦即在甲烷和硫酸盐互相消耗的前缘，因此沉积物中甲烷随深度变化的特点已经成为识别 AMO 过程的重要证据（Reeburgh，1976；Barnes and Goldberg，1976；Martens and Berner，1977）。在 AMO 强烈的位置，甲烷含量发生急剧的下降，硫酸盐浓度亦明显降低。甲烷厌氧氧化过程的表达式为 $CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$。由于厌氧微生物的参与，在这个过程中产生了同位素的分馏，使得产生的 $\delta^{13}C$ 具极负轻值（Sassen et al.，1998），会影响其周围沉积物的同位素比值。布莱克海台（Blake Ridge）天然气水合物区 994、995 和 997 站位的沉积物的 $\delta^{13}C$ 值，受到了甲烷厌氧氧化的影响而产生负漂移（Rodriguez et al.，2000），沉积物局部的碳同位素比值的负漂移，记录了地质历史时期存在过的古“硫酸盐 - 甲烷互相消耗带”的变化。根据 HD319 沉积物中甲烷含量（见第 4 章）、孔隙水 SO_4^{2-} 浓度，推断出岩心的甲烷厌氧氧化带应该

在600cm之下（图3-63），正好与全岩 $\delta^{13}C$ 值负漂移的位置非常接近。同样，根据GC10岩心孔隙水硫酸盐离子和甲烷含量变化推测的甲烷厌氧氧化带（硫酸盐-甲烷互相消耗带）位于680~840cm层位，沉积物 $\delta^{13}C$ 变轻的层位刚好在其上部附近（图3-63）。HD319、GC10岩心沉积物中甲烷厌氧氧化过程，可能是这两个岩心局部地层的 $\delta^{13}C$ 值变负的主要因素。岩心的碳同位素变化特点，也反过来佐证了研究区沉积物中存在不同程度的AMO过程，指示了南海台西南海域沉积物中具有富含甲烷环境中普遍存在的地球化学过程。

$\delta^{18}O$ 值的变化受多种因素影响（温度、源区水体氧同位素组成及不同矿物相间的分馏系数等）。HD319和GC10的全岩氧同位素 $\delta^{18}O$ 值随深度而变小，可能反映了随深度增加而逐渐增强的成岩作用，使得沉积物中的碳酸盐矿物产生氧同位素分馏作用所致。而晚新生代全球气候变冷对有孔虫氧同位素的影响可引起全岩氧同位素的变化，其影响不大可能引起这两个岩心的 $\delta^{18}O$ 值发生这么大的变化。相反，成岩作用可以导致有孔虫 $\delta^{18}O$ 值偏轻（Mutti，2000）。诚然，沉积物中的碳酸盐矿物有可能来自于陆源，而陆源碳酸盐碎屑由于受降水的影响，普遍存在 $\delta^{18}O$ 值变负的现象，因此，不排除这两个岩心继承了源区的特点。或许成岩作用和源区降水因素，共同影响了HD319、GC10的 $\delta^{18}O$ 值。

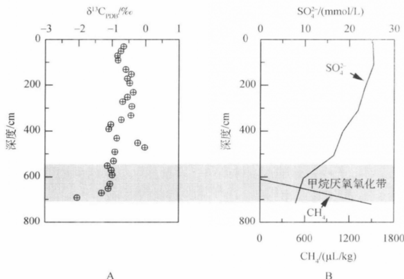


图3-63 HD319、GC10岩心全岩 $\delta^{13}C$ 值变化与甲烷厌氧氧化带对应关系

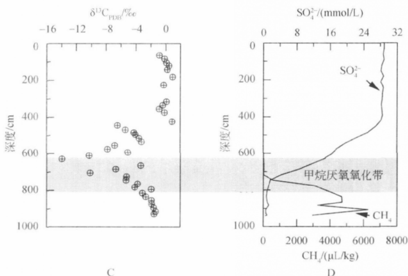


图 3-63 HD319、GC10 岩心全岩 $\delta^{13}C$ 值变化与甲烷厌氧氧化带对应关系（续）
A、B. HD319；C、D. GC10

3.5 南海沉积物的地球化学异常

3.5.1 有机质含量

沉积物中的有机质是成岩作用的重要因素。对于大陆边缘海，大量的陆地物质被河流带入海洋，沿大陆边缘沉淀堆积，与此同时，也带入了大量的有机质。在高沉积速率的陆缘海，存在更多的有机碳被埋葬在沉积物中，因此有机质的成岩作用就显得尤为重要。在海洋环境中，海底几十厘米以下大部分中等－细粒级的沉积物，处于厌氧状态（Berner，1982）。有机质在厌氧环境下，容易以沉积物孔隙水中硫酸盐为氧化剂而发生氧化。硫酸盐还原细菌和发酵微生物这两种主要的厌氧生物群参与了有机质的氧化过程（Berner，1985）。该过程表现为



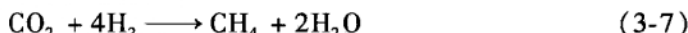
$$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^- \quad (3\text{-}5)$$

当硫酸根离子被耗尽后，在沉积物更深的部位、还原性更强的环境下，通过发酵，有机质被进一步分解，生成了甲烷和二氧化碳。该过程为



$$2CH_2O \longrightarrow CH_4 + CO_2 \quad (3\text{-}6)$$

研究表明，在沉积物深部的产甲烷菌具有利用二氧化碳还原而产生甲烷气体，这是生物成因气的主要途径之一。这种途径生成甲烷所需的二氧化碳主要有两种：低温下来自浅层沉积物中有机质经微生物作用和深层有机质的热脱羧作用，它们产生的二氧化碳是产甲烷菌经二氧化碳还原生成甲烷的主要物源。该过程为



$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{3-7}$$

可见，海相沉积物中甲烷的生成，与有机质的含量具有密切的关系。有机质输入量较高的海洋环境，其甲烷的生成量也相对增加（Martens and Klump，1980，1984）。不管是有机质直接发酵作用，还是通过二氧化碳还原作用形成甲烷，有机质都直接或间接地参与了其中。生物成因气的形成受多种因素的控制，包括：①厌氧环境；②低硫酸盐环境；③低温；④丰富的有机质；⑤适当的沉积速率等，这几个因素是生成大量生物甲烷的重要前提。

天然气水合物的分布似乎受有机碳的影响（Jiang et al.，2004）。目前天然气水合物主要分布在大陆边缘海而没有在开阔大洋中发现，主要原因可能是开阔大洋的远洋沉积物中有机质含量低的缘故。全球天然气水合物产出位置的有机质含量均在0.50%以上。例如，西大西洋布莱克海台（Blake Ridge）994站位的有机碳为0.9%~1.8%，墨西哥湾（The Gulf of Mexico）沉积物的有机碳为0.6%~2.0%（Brooks et al.，1986），东北太平洋水合物脊（Hydrate Ridge）889和892站位的有机碳分别为0.4%~1.4%、1.0%~1.9%（Whiticar et al.，1995），秘鲁边缘的利马盆地（Lima Basin）有机碳为6%~8%（Pecher et al.，2001）。高含量的有机质是天然气水合物形成所需气源的重要保障。南海台西南属于大陆边缘海域，陆源物质的输入相当丰富，有机质含量绝大部分在0.50%以上。Clayton（1992）证明，沉积物中只需0.12%的总有机碳（TOC）含量便足以形成生物成因游离气相。因此，南海台西南海域沉积物中的有机质含量达到了形成生物成因甲烷的条件，并且含量还高于已经证实含生物气地层的总有机碳的最低值（通常为0.5%）。

3.5.2 钡变化特征

正如上述所讲，沉积物甲烷的形成，必须在沉积物低硫酸盐环境中发生，而富含甲烷的沉积物，又会在向上迁移的过程中与沉积物孔隙水中硫酸盐互相消耗，驱使硫酸盐还原作用的发生。海洋沉积物中，厌氧环境下甲烷与孔隙水中硫酸根离子在厌氧细菌的驱动下，发生厌氧氧化过程，典型的特点就是在甲烷-硫酸盐互相消耗的前缘，存在一个两者含量突然变低的特征。研究表明，高含量的甲烷驱使的孔隙水中硫酸盐亏损界面的变化，在沉积物的钡离子剖面上也能体现出

来，沉积物中重晶石的溶解－沉淀旋回一般发生在硫酸盐亏损带附近（Blount，1977；Torres et al.，1996），因此沉积物深部的钡含量峰值记录了沉积历史中孔隙水硫酸盐含量亏损的情况（von Breymann et al.，1990，1992；Torres et al.，1996）。钡峰的形成，归因于沉积物孔隙水硫酸根离子的变化。诚然，海洋沉积物中钡主要存在于铝硅酸盐或重晶石中，但是只有重晶石中的 Ba^{2+} 才易受 SO_4^{2-} 浓度的影响，而铝硅酸盐中的钡比较不活泼（von Breymann et al.，1990，1992；Dymond et al.，1992；Torres et al.，1996）。硫酸钡属于难溶物质，其溶解平衡方程为



$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \tag{3-8}$$

当孔隙水中 SO_4^{2-} 亏损时，溶解平衡就向右进行，从而使沉积物中重晶石溶解，形成大量活动的 Ba^{2+}。随着 Ba^{2+} 向上迁移至 SO_4^{2-} 浓度增加的层位，从而又沉淀形成重晶石，并保持溶解平衡，维持重晶石含量稳定。这就是沉积物中钡峰形成的主要机理：在硫酸盐亏损界面硫酸钡溶解，而在亏损界面之上的附近某一层位又富集（图 3-64）。因此，钡峰与孔隙水中 SO_4^{2-} 的关系，如甲烷与 SO_4^{2-} 的关系一样，记录了沉积物孔隙水 SO_4^{2-} 的变化。

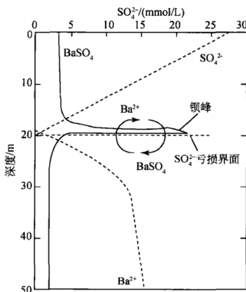


图 3-64 沉积物钡峰形成与 SO_4^{2-} 亏损界面关系示意图（Dickens，2001）

南海台西南海域沉积物中钡的含量变化在不同的岩心中存在不同的特点，其中存在明显钡峰的有 HD48、HD86V、HD196A、HD319 岩心（图 3-65C，H，L，

N)。HD48 在 600cm 之上出现多个明显的钡峰，其中 350cm、390cm、450cm 和 490cm 的钡含量分别为 995×10^{-6}、939×10^{-6}、874×10^{-6}和 875×10^{-6}，明显高出该岩心的钡平均含量 661×10^{-6}。因此，可以推测该岩心 600cm 之下存在硫酸盐亏损界面（图 3-65C）。HD86V 岩心在 650cm 的位置钡含量为 741×10^{-6}，比其平均含量 513×10^{-6}高，也显示了一个钡峰的存在，同样可以推测 700cm 之下的硫酸盐含量应该接近于零（图 3-65H）。HD196A 岩心在 590cm 和 630cm 层位的钡峰显示了其含量分别为 923×10^{-6}、950×10^{-6}，几乎比其平均值 521×10^{-6}高出一倍，该岩心的硫酸盐亏损界面应该在 700cm 之下（图 3-65L）。HD319 岩心在 290cm、590cm、630cm 的钡含量分别为 1147×10^{-6}、905×10^{-6}、944×10^{-6}，同样比其平均值 556×10^{-6}高出许多，显示了 3 个明显的钡峰（图 3-65N），该岩心的硫酸盐零值界面应该在 750cm 之下。

可见，台西南海域的沉积物中普遍存在不同深度位置的硫酸盐亏损界面，在这些亏损界面之下，有机质才有条件开始发生甲烷生成作用。在富含有机质的海洋环境中，只有当绝大部分硫酸盐（>80%）亏损后，甲烷生成作用才开始（Nikaido，1977）。南海台西南海域沉积物中钡含量峰值，显示了沉积物深部存在低硫酸盐的环境，有利于生物成因气体的形成。

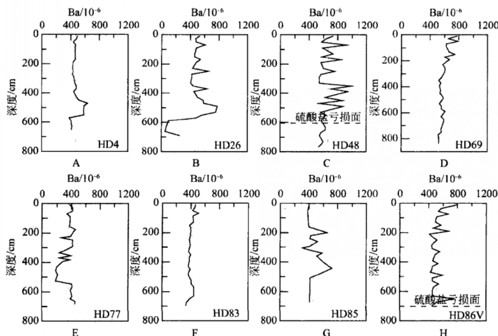


图 3-65　南海台西南海域沉积物岩心的钡峰

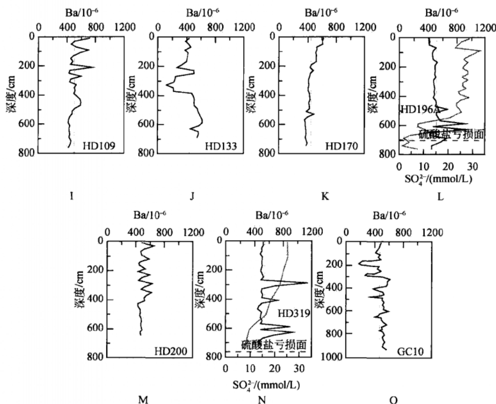


图 3-65 南海台西南海域沉积物岩心的钡峰（续）

纵向虚线表示钡的平均含量；横向虚线是根据钡峰推测的硫酸盐亏损界面

3.5.3 南海沉积物异常和潜在的生烃区域

通过沉积物化学组分分析可知，南海台西南海域的沉积速率较高，HD170、HD196A、HD319 等岩心所处区域全新世以来的平均沉积速率均在 34.50cm/ka 以上，HD77、HD83、HD86V、HD109、HD133、HD200 等岩心所处的沉积环境的最低平均沉积速率也高达 12.00cm/ka（表 3-6）。东北太平洋水合物脊 889、892 站位的平均沉积速率分别 11.00cm/ka、22.00cm/ka（Whiticar et al.，1995），西大西洋布莱克海台 994、995、997 站位的平均沉积速率比较相近，整个第四纪的平均沉积速率为 4.00 ~ 6.80cm/ka，上新世为 8.90 ~ 16.00cm/ka，晚中新世为 25.00 ~ 34.00cm/ka（Watanabe et al.，2000）。可见，南海的沉积速率与水合物

脊、布莱克海台等天然气水合物区的沉积速率一样，属于较高的沉积物堆积环境。另外，南海台西南海域的有机质总体含量属于较高的水平，在1000m水深线以下的沉积环境中，有机质的含量绝大部分在0.5%以上，尤其在本文研究岩心的位置，有机质的含量均在0.7%以上（图3-66，见彩图Ⅱ）。HD48、HD86V、HD196A和HD319等岩心的钡含量曲线也暗示了该区存在不同深度的硫酸盐亏损带。因此，南海台西南海域存在有利于生物成因气产生的沉积环境，可以推测在海区的Ⅰ区和Ⅱ区，是该区有利的生烃区域（图3-66）。

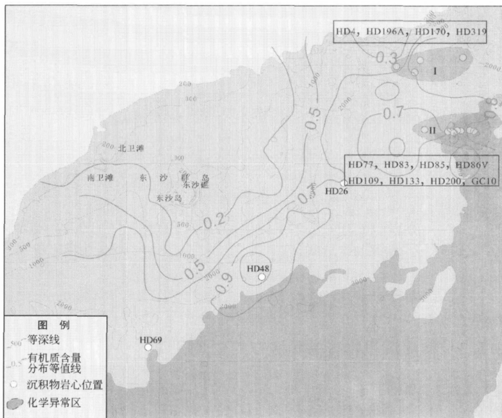


图3-66　南海沉积物化学组分异常分布

第4章　沉积物顶空气特征

4.1　概　　述

如第1章所述，天然气水合物是一种主要由烃类气体和水分子构成、具笼状结构的物质。因此，天然气水合物的形成，首要前提就是要有适量烃类气源的存在，结合0～10℃的温度、大于10MPa的条件才能进行结晶。目前，研究已经发现天然气水合物主要有3种结构，分别为Ⅰ型、Ⅱ型、H型，Ⅰ型为立方结构，Ⅱ型为钻石菱形结构，H型为六方晶体结构（Sloan，1998）。这3种类型的天然气水合物中结合的烃类气体的种类具有差异。Ⅰ型结构天然气水合物主要以甲烷为主，还存在少量的乙烷和CO_2、H_2S、N_2等非烃类气体分子（Kvenvolden，1993，1995），Ⅱ型的天然气水合物主要含C_1-C_4的烃类气体，包括甲烷、乙烷外，还能容纳丙烷和异丁烷，H型天然气水合物则以C_1-C_5的烃类气体为主要成分，除了能够容纳甲烷、乙烷、丙烷和异丁烷外，还能容纳异戊烷等较大直径的烃分子（Sloan，1998；Sassen and MacDonald，1994）。研究表明Ⅰ型结构天然气水合物为生物成因甲烷水合物，Ⅱ型和H型为热解成因天然气水合物。目前在自然界，Ⅰ型天然气水合物分布最为广泛，比如东北太平洋水合物脊、西大西洋的布莱克海台、墨西哥湾、鄂霍次克海、里海和黑海等海区，均以生物成因天然气水合物为主。目前发现的热解成因的天然气水合物分布数量比生物成因的少，产地主要有墨西哥湾、秘鲁海槽、日本海等。生物成因天然气水合物是沉积物中有机质在细菌作用下，在CO_2还原过程产生的甲烷向上迁移的过程中形成的，热解气源的天然气水合物主要是深部热解气扩散到适合的地球化学场而形成的。在绝大多数的天然气水合物中甲烷是最重要的组分，其含量占烃类气体的99%以上（Kvenvolden and Lorenson，2001）。

沉积物中烃类气体的生物成因和热解成因来源，是两个完全不同的过程。生物成因气体是在浅的埋藏深度和低的温度条件下，有机质经微生物作用而成。热解成因是在较高温度下（>100℃）以及持续受热条件下，有机质经热降解和裂

解作用生成。在富含有机质的海相沉积物中，导致甲烷生成的过程经历了 3 个主要阶段：喜氧呼吸、硫酸盐还原和碳酸盐还原阶段（CO_2 还原）（图 4-1）。有机质在沉积物中只有经历了前两个阶段的氧化作用后，碳酸盐还原阶段才能成为甲烷形成的主要阶段。沉积物孔隙水研究表明，甲烷的生成作用可以延续到几百米的深度（Rice and Claypool，1981；Claypool and Kvenvolden，1983），而不仅限于几厘米的深度。甲烷生成作用阶段所需的 CO_2 来源包括低温下浅层有机质的微生物作用（硫酸盐还原和发酵）而发生的氧化、深层有机质的热脱羧作用，甚至可能包括较大深度的热成烃类的蚀变作用。要保证较高的甲烷生成速度，很可能需要几种 CO_2 来源。

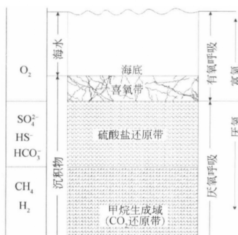


图 4-1　富含有机质的海相沉积物环境演化示意图（Rice and Claypool，1981）

沉积物中丰富的有机质、适合的保存条件（较高的沉积速率）、厌氧、低硫酸盐、低温等因素，是生物成因气形成的关键。第 3 章研究表明，南海具备生物成因甲烷形成的前提条件（沉积物中有机质含量较高、存在硫酸盐亏损带以及较高的沉积速率），因此，本章主要研究南海沉积物中烃类气体的含量，评估沉积物中生烃能力，是否有利于天然气水合物的形成。

4.2　样品分析方法

沉积物顶空气分析（headspace method）是研究沉积物游离烃类气体含量的有效方法，并在国内外天然气水合物现场调查中被广泛采用。顶空气分析的原理是将获取的沉积物岩心按照不同的间隔取样，封装在样品瓶中并预留一定的顶部空间，通过振荡或升温使沉积物中的烃类气体充分扩散到顶部空间，最后用气相色谱仪分析其中的成分。气相色谱仪器的工作原理为：以气体为流动相，当某一种被分析的多组分混合样品被注入注样器且瞬间汽化以后，样品由流动相气体载气所携带，经过装有固定相的色谱柱时，由于组分分子与色谱柱内部固定相分子间要发生吸附、脱附溶解等过程，那些性能结构相近的组分，因各自的分子在两相间反复多次分配，发生很大的分离效果，且由于每种样品组分吸附、脱附的作用力不同，所反应的时间也不同，最终结果使混合样品中的组分得到完全的分

离。被分离的组分顺序进入检测器系统，由检测器转换为电信号送至记录仪或积分仪绘出色谱图，进而鉴定出各组分及其含量。

本书运用沉积物顶空气气相色谱分析方法分析了南海台西南海域15条沉积物岩心的顶空气，分析工作在调查船现场完成。在沉积物岩心取出水面后，立刻从0～20cm表层开始，按100cm间隔依次进行沉积物顶空气取样，一共取得149个分析样品。沉积物样品约取10mL（质量18g左右），装入20mL顶空气瓶中，盖上橡胶瓶塞，用铝箔和封盖器密封，充分振荡后，采用Agilent 6890N型气相色谱仪进行顶空气分析。该气相色谱仪采用的色谱柱为HP-PLOT型毛细管柱，进样口温度为150℃，压力为100kPa，进样方式为不分流模式，炉温为100℃，检测器为氢火焰检测器（FID），温度170℃，H_2流量40mL/min，Air流量350mL/min。不分流进样模式特别适用于低浓度的样品，它将样品捕集在柱头，同时将残留在进样口的溶剂气体放空。

4.3 沉积物中游离甲烷含量变化

南海台西南海域沉积物岩心的149个顶空气的分析结果如表4-1所示。沉积物中的烃类气体以甲烷为主，个别样品中出现极少量的乙烷，未检测出其他烃类气体。HD26、HD48、HD69、HD85等岩心的甲烷含量很低，均在10μL/kg以下；HD4、HD77、HD86V、HD133、HD170岩心的甲烷含量也属于较低的水平，最大值在70μL/kg之下；而HD83、HD109、HD196A、HD200、HD319、GC10等岩心的甲烷含量出现明显的高值，甲烷含量的最大值在300μL/kg以上，部分达到7500μL/kg，比低甲烷含量的岩心高几百倍至几千倍。南海台西南海域沉积物顶空气特点是烃类成分比较单一，主要为甲烷，偶尔出现极少量的乙烷。气态烃混合物中甲烷的含量比例，往往可以指示其成因，甲烷含量占烃类气体的99%以上或$C_1/(C_2+C_3)$的值在1000之上，表明为生物成因气（Kvenvolden，1995；石森和白治，1999）。可见，南海台西南海域沉积物中的烃类气体主要为微生物成因。

表4-1 南海台西南海域沉积物顶空气分析结果

站位	水深/m	甲烷/(μL/kg)			乙烷/(μL/kg)		
		最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
HD4	2232	0.59	18.67	4.27	—	—	—
HD26	2465	0.41	1.21	0.67	—	—	—
HD48	2778	0.36	1.50	1.12	—	—	—

续表

站位	水深 /m	甲烷/(μL/kg)			乙烷/(μL/kg)		
		最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
HD69	2640	0.63	2.87	1.69	—	—	—
HD77	3378	0.25	19.43	5.81	—	—	—
HD83	3192	0.52	331.90	63.62	—	—	—
HD85	3265	0.23	7.13	3.55	—	—	—
HD86V	3150	6.42	62.57	26.97	—	—	—
HD109	3218	1.39	1609.03	244.38	—	—	—
HD133	3248	2.05	17.40	7.51	—	—	—
HD170	1616	1.47	15.61	7.74	—	—	—
HD196A	2420	2.80	7468.66	962.47	0.00	2.10	0.26
HD200	3426	8.75	6032.26	1124.72	0.96	8.05	1.56
HD319	1730	2.17	1499.12	189.92	0.00	0.84	0.29
GC10	3008	0.42	6283.59	757.57	—	—	—

注：广州海洋地质调查局实验测试所分析

为了了解南海台西南海域沉积物中甲烷的背景含量，有必要对该区沉积物顶空气甲烷含量进行统计学上的频数分析。频数分析是将大量的数据进行统计，得出大多数数据的分布区域，进而了解数值出现的频率。在对台西南海域沉积物顶空气甲烷进行分析时，剔除了含量的异常高值，只对65μL/kg以下大多数数值进行频数分析，以掌握海区的甲烷含量背景值。异常高的数值只占全体数值的少数，不适合背景含量分析。从图4-2可以看出，绝大部分甲烷含量分布在20μL/kg之下（图4-2A），并接近于正态分布（图4-2B），代表了台西南海域沉积物中游离甲烷的背景值。因此，甲烷含量大于20μL/kg的样品，反映了沉积物中高于背景值的甲烷异常情况。HD86V岩心略高于背景值，HD83、HD109、HD196A、HD200、HD319、GC10等岩心的甲烷含量明显高于背景值，是台西南海域存在明显甲烷正异常的站位。

南海台西南海域各条沉积物岩心中游离甲烷具有不同的变化特点。HD4岩心在0～510cm层位的甲烷含量很低，在4.15μL/kg以下，自510cm之后的层位开始，甲烷的含量逐渐增加，直到岩心底部660cm，甲烷的含量为18.67μL/kg，仍在该区的甲烷背景值范围（图4-3A）；HD26、HD48、HD69岩心的甲烷含量极低，在整个岩心跨度上均保持极低的水平，几乎没有变化，稳定在3μL/kg以下（图4-3B，C，D）；HD77岩心的甲烷含量总体上随深度的增加而略有增长，从顶部的0.21μL/kg缓慢增至最底部的8.41μL/kg，但在410cm处的甲烷含量为



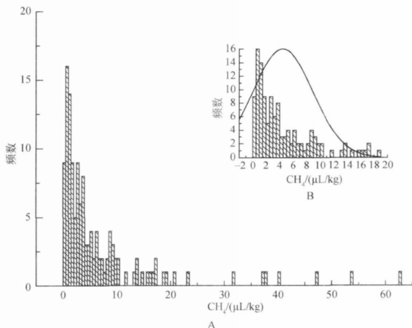


图 4-2 沉积物顶空气甲烷含量的频率分布

19.43μL/kg（图 4-3E），是整个岩心的最高值位置；HD83 岩心的甲烷含量变化比较明显，从表层的 0.52μL/kg 显著增加到底部的 331.90μL/kg，反映了该岩心底部显著的甲烷正异常；HD85 岩心的甲烷含量极低，由上到下甲烷略有增长，在底部的含量为 7.13μL/kg（图 4-3G），同样，HD133、HD170 岩心中甲烷的含量也很低，并且变化不大，含量在 20μL/kg 之下（图 4-3J，K），属于南海无甲烷异常的沉积物岩心；HD86V 岩心中甲烷的含量变化也表现为自上而下增长的趋势（图 4-3H），自 410cm 处开始，甲烷含量显著增长，一直增加到底部的 50μL/kg 以上；HD109 岩心自 510cm 开始，甲烷含量显著增加，并在岩心底部 771cm 处达到 1609.03μL/kg 的异常高值（图 4-3I）；HD196A 岩心的甲烷含量自 510cm 起，迅速增长，在岩心底部 774cm 处含量高达 7468.66μL/kg，比背景值高出几百倍（图 4-3L）；HD200 岩心的甲烷含量自 210cm 处的 37.64μL/kg 开始增加，在 510cm 开始显著增加，由 736.36μL/kg 猛增至岩心底部 6032.26μL/kg（图 4-3M）；HD319 岩心在 0 ~ 610cm 层段的甲烷含量很低，在 3.00μL/kg 左右，但在底部 730cm 处突然剧增到 1499.12μL/kg（图 4-3N），显示了明显的正异常；GC10 岩心在 0 ~ 710cm 层段的甲烷含量在 30.00μL/kg 以下，自 740cm 开始增长，底部甲烷含量在 3000.00μL/kg 以上，呈现明显的甲烷正异常（图 4-3O）。

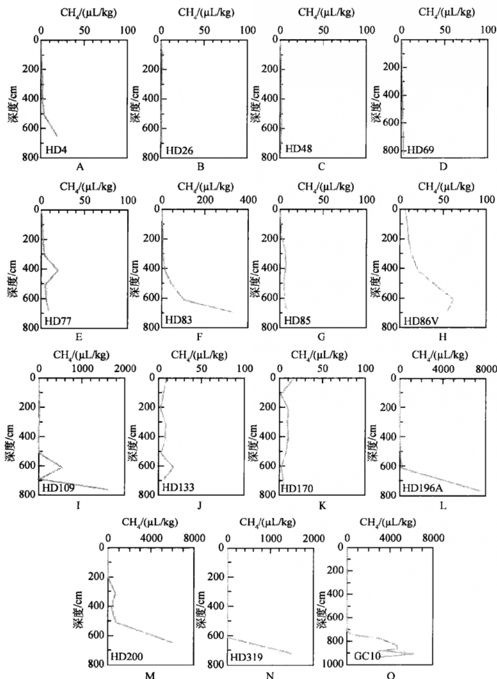


图 4-3　沉积物岩心甲烷含量变化剖面

根据沉积物岩心游离甲烷含量来看，台西南海域具有良好的甲烷供应源，多数岩心均具有良好的甲烷来源。沉积物岩心甲烷的变化剖面表明，沉积物400cm以下的层位具有良好的生烃和储烃能力，预示了沉积物深部具有良好的甲烷生成能力。沉积物岩心顶空气中烃类气体随深度而增加的趋势，是识别天然气水合物赋存的重要标志（Jiang et al.，2004），台西南海域多数岩心的甲烷含量也存在随深度增加而增加的趋势，预示了良好的天然气水合物赋存潜力。

4.4 甲烷异常分布及成因

根据南海台西南海域沉积物岩心中顶空气甲烷的含量特征，可以将甲烷的含量分为3类：①极度异常，②稍高于背景值，③无异常（在背景值范围内）。甲烷含量属于第①类的岩心包括HD83、HD109、HD196A、HD200、HD319、GC10，属于第②类的岩心只有HD86V，而HD4、HD26、HD48、HD69、HD77、HD85、HD133、HD170岩心的整体甲烷含量极低，均在海区的背景值之下，属于第③类无异常的沉积物岩心。据此，可以看出具有甲烷异常的岩心主要分布在研究区的东北角（图4-4，见彩图Ⅲ），其中HD196A和HD319岩心站位所处的2000m水深附近，以及HD83、HD109、HD200和GC10等岩心所处的3000m水深附近，是存在甲烷极度异常的沉积环境。台西南海域甲烷异常分布区正好落在根据沉积物化学异常圈定的有利生烃区域Ⅰ区和Ⅱ区（图3-66），进一步证实了这两个区域是台西南海域潜在的有利于甲烷生成和富集的地方。

靠近台西南海域的ODP184航次1146站位，其沉积物顶空气中同样存在甲烷异常，在该站位钻取的1146A岩心长607m，其甲烷含量自284.7m层位的1000×10^{-6}激增到563.2m处的$85\ 000\times10^{-6}$，稳定同位素$\delta^{13}C$及C1/(C2+C3)表明，1146A岩心400m层位以下的甲烷为热解成因或热解和生物成因的混合型（Zhu et al.，2003）。付少英（2005）研究南海沉积物顶空气甲烷的$\delta^{13}C_{PDB}$后认为（$-90‰\sim-65‰$），该区的顶空气甲烷属于微生物成因（内部交流），Zhu等（2006）也认为南海浅层沉积物中的甲烷主要以生物成因为主（Zhu et al.，2006）。台西南海域甲烷异常分布与有机质高含量分布区域吻合在一起（图4-4和图3-66），并且沉积物顶空气中的烃类组分中甲烷的含量占99%以上，从这两个特点推测，台西南海域沉积物中游离态的甲烷主要为生物成因气，是有机质在厌氧条件下经过微生物作用形成。甲烷异常的岩心分布区域的深部，可能存在强烈的甲烷生成过程，具有良好的生物成因甲烷的供应源。

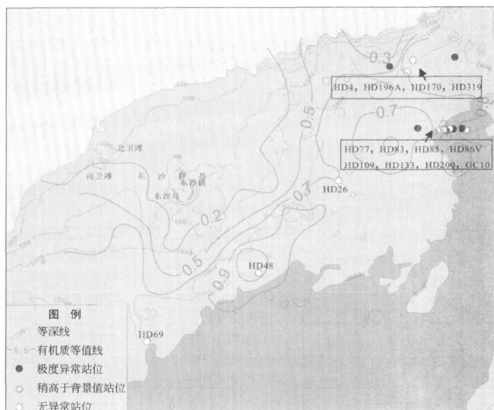
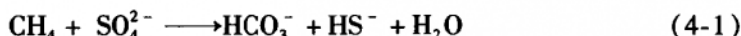


图 4-4　南海台西南海域沉积物岩心甲烷含量分布示意图

4.5　南海甲烷厌氧氧化过程和硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面深度

海洋水体含有大量的溶解硫酸盐（SO_4^{2-}），通过向下扩散和渗透，致使海底浅层沉积物中孔隙水往往也富含 SO_4^{2-}。沉积物孔隙水中的 SO_4^{2-} 在沉积物的早期成岩过程中起到了非常重要的作用。在甲烷氧化古菌（CH_4-oxidating archaea）和硫酸盐还原细菌（sulfate reducing bacteria，SRB）作用下，沉积物中的 SO_4^{2-} 作为氧化剂，将沉积物中的有机质氧化（Widdel，1988）；随着沉积物深部甲烷生成作用开始（或存在天然气水合物），形成了富集 CH_4 的甲烷储池。甲烷在向上迁移至沉积物深部厌氧带，与海水下渗的摄取电子能力较强的 SO_4^{2-} 相遇，在甲烷

氧化古菌和硫酸盐还原细菌的共同作用下，发生甲烷厌氧氧化过程（anaerobic methane oxidation 或 anaerobic oxidation of methane，AMO 或 AOM），该过程使得甲烷被氧化成 HCO_3^-，减缓了甲烷向大气圈的排放。甲烷厌氧氧化过程是海洋厌氧沉积物普遍存在的现象（Reeburgh，1976；Barnes and Goldberg，1976；Martens and Berner，1977）。该过程是全球碳循环的一个重要环节，也是联系甲烷储池和溶解硫酸盐的重要过程（Reeburgh，1982）。近年来，天然气水合物调查研究的开展发现在天然气水合物伴生的富含甲烷的沉积物中也普遍存在甲烷厌氧氧化过程（Borowski et al.，1996；Borowski et al.，1999；Rodriguez et al.，2000；Hinrichs and Boetius，2002），化学方程式一般表示为



$$CH_4 + SO_4^{2-} \longrightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O \qquad (4\text{-}1)$$

在富含甲烷的沉积物或天然气水合物赋存的沉积环境，沉积物中的 SO_4^{2-}、CH_4 的含量变化剖面具有典型的特点，SO_4^{2-} 从沉积物最表层开始随深度增加而下降，CH_4 自下而上随深度的变浅而降低，这是两者互相消耗的结果，SO_4^{2-} 和 CH_4 两者含量急剧线性下降的过渡带，是甲烷厌氧氧化过程发生的主要区域。SO_4^{2-} 和 CH_4 含量最低的界面被称为硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面（sulfate-methane interface，SMI），是甲烷厌氧氧化过程最剧烈的反应界面，SO_4^{2-} 几乎被消耗殆尽，SMI 面是沉积物中硫酸盐还原带的底界（Borowski et al.，1999），大部分甲烷的厌氧氧化过程是在 SMI 界面附近发生的（Devol et al.，1984；Iversen and Jørgensen，1985）（图 4-5）。沉积物中甲烷含量剖面是识别甲烷厌氧氧化作用带的重要证据。

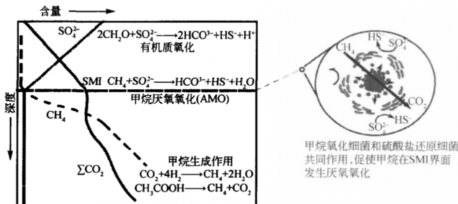


图 4-5 甲烷厌氧氧化过程模式图（Rodriguez et al.，2000）

台西南海域 HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10 等 6 个研究岩心不同深度均出现硫酸盐－甲烷含量突变。HD109 岩心在 350～710cm 处为硫酸盐－甲烷含量明显变化的区域，硫酸盐和甲烷互相消耗，发生了强烈的硫酸盐

还原－甲烷厌氧氧化作用。强烈甲烷厌氧氧化层位的孔隙水中的 SO_4^{2-} 含量线性下降，甚至消耗至零值。因此，本文采用外推法推断 SMI 界面深度。HD109 岩心的 SO_4^{2-} 从 350cm 处开始呈现线性下降趋势，SO_4^{2-} 外推最低含量（零值）底界在 704cm，大致为该岩心的“硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面”（图 4-6A）；HD170 岩心在取样深度呈 0～746cm 的沉积跨度上没有出现明显的甲烷含量突变，但该岩心的 SO_4^{2-} 自 500cm 处开始线性下降，使用外推法可以推测该岩心的 SO_4^{2-} 外推零值在 911cm 处，大致为其 SMI 深度（图 4-6B），硫酸盐－甲烷含量突变区域在 500cm 之下；HD196A 岩心 510～730cm 大致为硫酸盐－甲烷含量突变区域，硫酸盐在 530cm 开始发生明显的线性下降，SO_4^{2-} 外推最低含量底界在 728cm，是岩心的 SMI（图 4-6C）；HD200 岩心的硫酸盐－甲烷含量突变区域大致在

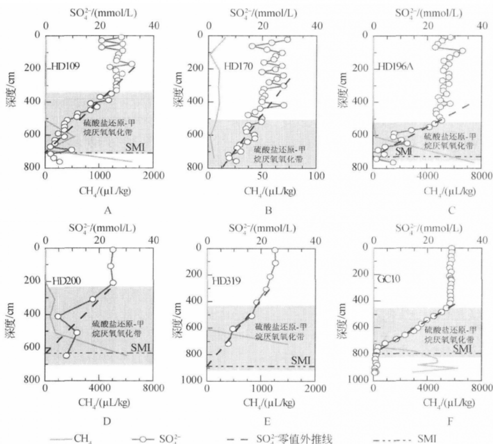


图 4-6　南海台西南海域沉积物岩心甲烷变化剖面和 SMI 界面深度

硫酸盐离子数据引自梁金强等，2005

210~700cm，SO_4^{2-} 在210cm开始线性下降，SO_4^{2-} 外推最低值发生在636m，SMI大致在该处（图4-6D）；HD319岩心的硫酸盐-甲烷含量突变区域在400cm以下，而孔隙水 SO_4^{2-} 在410cm开始明显线性降低，SO_4^{2-} 外推最低值在888cm处，推测该岩心的SMI为888cm（图4-6E）；GC10岩心的硫酸盐-甲烷含量突变区域为450~800cm，SO_4^{2-} 含量从453cm开始线性下降至1mmol/L以下，明显地显示了 SO_4^{2-} 亏损至0值的趋势，SO_4^{2-} 外推零值在792cm处，为SMI深度（图4-6F）。

HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10岩心的SMI深度归纳于表4-2，它们的SMI深度由浅至深顺序为HD200→HD109→HD196A→GC10→HD319→HD170。SMI是甲烷生产带与硫酸盐还原带的分界线，它的深度变化是硫酸盐亏损程度和甲烷排溢通量变化的标志（Borowski et al.，1999）。甲烷排溢越强烈，SMI出现的深度越浅。Borowski等（1999）研究了全球DSDP和ODP站位的SMI，发现天然气水合物伴生环境的SMI大多数在50m以内，平均值为20m左右，而布莱克海台天然气水合物区的SMI甚至低至10m，相反，那些没有天然气水合物赋存标志的站位的SMI深度均超过50m，甚至100m。全球大陆边缘的天然气水合物区，均具有非常浅的SMI，浅的SMI是一个指示天然气水合物赋存环境的有效标志（Borowski et al.，1999），原因在于沉积物中存在一个稳定而且强烈的甲烷供应源，使得硫酸盐和甲烷的互相消耗过程持续进行，使得SMI持续向海底表面变浅。南海台西南海域HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10等岩心的SMI深度均在10m以内（表4-2），显然是由于这些岩心深部存在异常高的甲烷含量所致（图4-6），大量的甲烷与孔隙水中的硫酸盐持续互为消耗，在该海区沉积物中形成了明显的、浅的SMI。台西南海域存在的SMI深度，落在了全球天然气水合物区的SMI深度范围内，充分预示该海区存在强烈的AMO过程。从这点来看，南海台西南海域具有良好的甲烷气体供应源，具有良好的天然气水合物赋存远景。

表4-2 南海台西南海域甲烷异常岩心的SMI深度

站位	水深/m	硫酸盐-甲烷消耗带/cm	SMI深度/cm
HD109	3218	350~710	704
HD170	1616	>500	911
HD196A	2420	510~730	728
HD200	3426	210~700	636
HD319	1730	400~888	888
GC10	3008	450~800	792

第5章　自生碳酸盐岩

5.1　概　　述

碳酸盐岩的形成是海洋中非常重要的沉积过程，它每年从碳酸钙循环中清除大约1Gt（$1Gt = 10^{15}g$）的$CaCO_3$。该过程不仅保持了岩石圈 - 海洋 - 大气圈的CO_2平衡，还控制着全球的钙平衡。海洋中的自生碳酸盐岩的形成机理及规模曾在很长一段时间里被忽略，并曾被认为主要是化学成因，而生物成因的贡献微不足道（Lein，2004）。20世纪60年代，随着一种与甲烷氧化过程有关的甲烷成因碳酸盐岩的发现（Hathaway and Degens，1969；Nissenbaum，1984），人们对海洋自生碳酸盐岩的形成机理重新产生了浓厚的研究兴趣。

20世纪80年代中期，Suess等（1985）在东北太平洋美国俄勒冈外海水合物脊首次发现了一种新型的自生碳酸盐岩，它与富含甲烷的冷泉排溢密切相关。接着，科学家在全球范围内陆续发现了这种与甲烷冷泉或甲烷排溢有关的自生碳酸盐岩。例如，在东北太平洋卡斯卡迪亚俯冲带（Kulm et al.，1986；Bohrmann et al.，1998；Greinert et al.，2001）、西大西洋布莱克海台（Naehr et al.，2000）、墨西哥湾北部陆坡（Sassen et al.，2004）、西北太平洋边缘的鄂霍次克海（Esikov et al.，1990）、日本南海海槽（Le Pichon et al.，1987；Sakai et al.，1992）、秘鲁边缘海（Arthur et al.，1993）、巴巴多斯岛南部（Barbados）增生楔（Langseth et al.，1988；Le Pichon et al.，1990）、哥斯达黎加边缘海（Bohrmann et al.，2002a）、东阿留申俯冲带（Greinert et al.，2002a）、巴基斯坦外海Makran增生楔（von Rad et al.，1996）和地中海海脊（Aloisi et al.，2000）等的冷泉喷口系统中，它们以烟囱状、结壳状、结核状以及厚板状堆积体等各种形貌出现。在上述发现自生碳酸盐岩的大陆边缘海环境中，俄勒冈外海水合物脊、西大西洋布莱克海台、墨西哥湾北部陆坡、鄂霍次克海、日本南海海沟、秘鲁边缘海等都同时发现了天然气水合物，自生碳酸盐岩主要在天然气水合物伴生沉积物中沉积形成。

冷泉是一种富含甲烷及其氧化组分（HCO_3^-、CO_2 等）、温度较低（0℃左右）的流体在海底排溢的现象（Suess et al., 1985; von Rad et al., 1996; Peckmann et al., 2001），主要发生在全球的大陆边缘海环境，尤其是被动陆缘和主动陆缘，常常被认为与沉积物深部天然气水合物分解有关（Teichert et al., 2003）。冷泉口环境往往繁殖了大量的以化学能为养分的化能自养生物群落，如双壳类（bivalves）、管状蠕虫（tube worms）、菌席（bacterial mats）等（Peckmann et al., 2001; Teichert et al., 2003），它们从碳氢化合物（CH_4）和硫化物（H_2S）的氧化过程中获得能量（Sibuet and Olu, 1998）。伴生大量各种形态的自生碳酸盐岩是冷泉的另一个特点。碳酸盐岩的形成主要是冷泉环境的 AMO 和硫酸盐还原（SR）共同作用的结果。AMO 和 SR 主要受冷泉环境中甲烷氧化菌和硫酸盐还原菌的活动而诱发（Ritger et al., 1987; Boetius et al., 2000; Michaelis et al., 2002），它们参与甲烷厌氧氧化而获得生存能量，将 CH_4 氧化为 HCO_3^-，增加了环境的碱度，从而促使了碳酸盐岩的沉淀形成。甲烷排溢系统（methane vents）是另外一种常见的海底渗漏现象，以强烈的甲烷气泡柱向海底喷溢。它与冷泉的区别在于主要以甲烷气泡柱的形式排溢而不是以流体的形式，但两者同样以甲烷气体的释放为主要模式（Mazzini et al., 2004）。甲烷排溢系统与冷泉环境一样，以生物群落和自生碳酸盐岩的大量出现为特点，它们是海底甲烷释放的不同表现形式。冷泉和甲烷排溢系统被认为是天然气水合物赋存的识别标志之一，天然气水合物分解产生的甲烷和水体是冷泉或甲烷排溢形成的重要原因。冷泉和甲烷排溢环境的自生碳酸盐岩，是沉积物中细菌诱发的 AMO 过程的产物，岩石典型特点为 $\sum CaCO_3$ 含量高、$\delta^{13}C$ 极度轻值，是天然气水合物赋存区的独特岩类，记录了天然气水合物稳定性、冷泉活动以及甲烷收支等信息（陆红锋等，2006）。

5.2 样品与分析方法

ODP184 航次期间，在南海北部 1146 岩心底部 600m 之下发现了结核状的自生菱铁矿（Zhu et al., 2003），这是在南海沉积物深部较早发现自生碳酸盐岩的一例，但在沉积物表层发现碳酸盐岩的情况很长一段时间都未见报道。2002 年起，广州海洋地质调查局在南海开展了天然气水合物调查，并在台西南海域拖网取得了少量的碳酸盐岩。2004 年，在中德合作项目支持下，广州海洋地质调查局“海洋四号”和德国“太阳号”调查船分别在台西南海域的浅水Ⅰ区和深水Ⅱ区沉积物表层取获大量的碳酸盐岩类（图 5-1，见彩图Ⅳ），是南海迄今为止取得自生碳酸盐岩数量最多、类型最丰富的航次调查。Ⅰ区位于大陆斜坡段，水

深为 400 ~ 1000m，碳酸盐岩类多以结壳或块状堆积体分布于海底，碳酸盐岩周围的沉积物表面同时有大量的双壳类生物伴生（图 5-1A，B）。Ⅱ区水深较深，大约为 3000m，已达深海盆地范围，碳酸盐岩分布较稀少，多以小型烟囱、零星胶结体的形式分布，同时也有大量的双壳类和菌席共生，沉积物中还可见海底泄

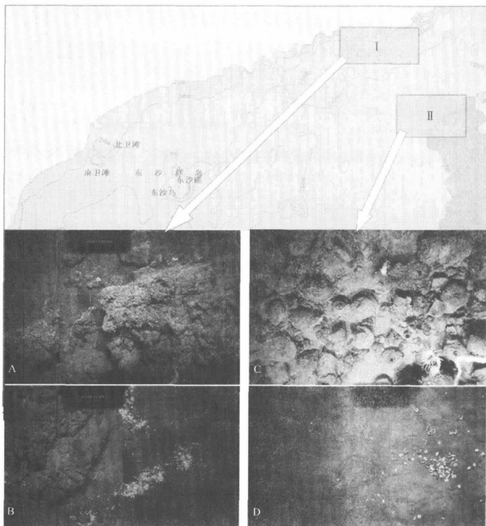


图 5-1　碳酸盐岩取样位置及沉积物表面的分布情况（SO-177 航次摄像成果）
A. 海底碳酸盐岩堆积体；B. 海底碳酸盐岩堆积体及周围双壳类、细菌群落；C. 海底碳酸盐岩烟囱；D. 海底泄气地貌及伴生的双壳类、细菌群落

气的麻坑（图 5-1C，D），预示了该区存在排溢现象。中德合作“SO－177 航次”期间，“太阳号”调查船通过海底摄像观察，估计出这两个区分布了面积约为 430km² 的自生碳酸盐岩，海底底层水和沉积物孔隙水的现场分析显示，Ⅰ区和Ⅱ区含有丰富的游离态甲烷，海底之下 5cm 沉积物甲烷气体含量达 80μmol/L，底层水甲烷含量为 1.8μmol/L，比海水背景值 0.8μmol/L 高出许多，证实了该区存在甲烷排溢的现象（黄永祥等，2005）。南海台西南海域的海底地貌观测显示，该区碳酸盐岩分布环境与水合物脊、布莱克海台、墨西哥湾北部陆坡等天然气水合物区的海底环境非常相似，初步显示南海发现的自生碳酸盐岩为与冷泉或甲烷排溢相关的甲烷成因碳酸盐岩。

为了掌握台西南海域自生碳酸盐岩的成因，对它们进行岩石学和地球化学研究是十分必要的。本章主要对广州海洋地质调查局 2002～2004 年以及 SO－177 航次中德合作时期取获的碳酸盐岩进行详细的研究，探讨该区冷泉或甲烷排溢的演化历史，分析其与天然气水合物的关系。

碳酸盐岩的物相分析在北京大学微构分析实验室完成，采用的仪器型号为日本理学公司 12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪，使用微构分析实验室设计的 XRF 计算机控制分析系统。分析了 21 个碳酸盐岩中全岩物相及不同碳酸盐矿物的相对含量。分析前，先用蒸馏水把样品冲洗晾干，然后用玛瑙研钵磨碎成粉末（以样品中的石英为内标），之后制作成任意取向的粉末片，从 5°2θ～70°2θ 进行扫描。采用 Cu 靶 Kα 射线，测试电压 40kV，电流 100mA，石墨单色器；扫描速度为 4°2θ/m；采数步宽为 0.02°2θ/s；发散狭缝：1°，接收狭缝：0.03mm，防散射狭缝：1°。

总碳酸盐含量在广州海洋地质调查局实验测试所完成，使用容量法。分析设备为恒温水浴锅，50mL 滴定管；试剂包括 0.1mol/L 标准氢氧化钠溶液、0.1mol/L 标准盐酸溶液、酚酞指示剂。样品分析前先用蒸馏水冲洗干净晾干，用玛瑙研钵磨至粉末状。称取 0.1g 粉末样品，置于 100mL 的三角瓶中，用少许水湿润，然后加入 10mL 标准盐酸溶液，摇匀后置于电炉上加热微沸 3min，然后再放入 70～80℃ 的水浴锅上保温 10～20min，待碳酸盐分解完全后取下冷却，最后加入酚酞指示剂，用标准氢氧化钠溶液滴定至粉红色为终点。碳酸盐含量按下式计算：

$$\omega_{(CaCO_3)} = \{[(V_0 - V_1) \times c_{(NaOH)} \times F]/m\} \times 100 \tag{5-1}$$

式中，$\omega_{(CaCO_3)}$ 为样品中碳酸盐（以 $CaCO_3$ 表示）的百分含量（%）；$c_{(NaOH)}$ 为标准氢氧化钠溶液的浓度（mol/L）；V_0 为消耗氢氧化钠溶液的量（mL）；V_1 为滴定空白样消耗氢氧化钠的量（mL）；m 为样品质量（g）；F 为 50.04×10^{-3}，即消耗 1mL 的 1mol/L 氢氧化钠溶液所相当的 $CaCO_3$ 的量（g）。



此外，对21个碳酸盐岩还进行了X荧光成分分析，分析工作在中国科学院地质与地球物理研究所完成，使用日本岛津（SHIMADZU）XRF-1500型顺序式X射线荧光光谱仪，分析方法为标准曲线法（经验系数法），程序名称为Rock-major；制样设备为日本岛津TR-1000S型自动熔样机。样品先用蒸馏水冲洗干净晾干，制样方法使用玻璃片法，稀释比1:10，取碳酸盐试样0.6000g，熔剂（$Li_2B_4O_7$，无水，高纯）6.0000克，1100℃熔融10分钟。

碳酸盐岩的碳、氧稳定同位素的分析在中国科学院地质与地球物理研究所完成。样品分析采用的是磷酸法。取样品新鲜部位15mg，研磨均匀，在300℃真空中烘烤2小时除去有机质，之后称取处理好的样品10mg，放入反应器底部，再用注射针管将5mL纯度为100%的正磷酸注入反应器支管内，将反应器接在真空系统上，抽取真空，真空度达到0.01Pa为止。然后将支管内的正磷酸与样品混合反应，并进行25℃水浴恒温72小时。反应完全后，把释放出来的CO_2气体进行－110℃低温分离，去除在溶解样品的过程中产生的杂质气体。然后在Finnigan MAT252同位素质谱仪上进行测定，分析结果用δ值表示，采用美洲似箭石PDB（the Peedee Belemnite）国际标准，即样品的碳氧同位素组成特征用$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$表示，表达式：

$$\delta^{13}C_{PDB}‰ = \{[(^{13}C/^{12}C)sample - (^{13}C/^{12}C)_{PDB}]/(^{13}C/^{12}C)_{PDB}\} \times 1000 \tag{5-2}$$

$$\delta^{18}O_{PDB}‰ = \{[(^{18}O/^{16}O)sample - (^{18}O/^{16}O)_{PDB}]/(^{18}O/^{16}O)_{PDB}\} \times 1000 \tag{5-3}$$

尽管磷酸分馏因素是解释方解石与白云石或方解石与菱铁矿之间存在同位素分馏差异的原因，但本次分析我们没有考虑测试过程中磷酸分馏因素对数据的影响。因为我们本次是对碳酸盐岩石进行全岩分析，磷酸分馏因素的影响可以不考虑。Rodriguez等（2000）在对布莱克海岭的碳酸盐岩进行碳氧同位素研究时，也认为可以不考虑磷酸分馏因素。

5.3 岩石矿物学特点

5.3.1 碳酸盐岩类型

南海台西南海域获取的碳酸盐岩类主要以烟囱、结壳状为主，颜色为灰白色－灰黑色，质地坚硬。结壳的裂隙和孔洞中充填有大量的文石晶体。岩石薄片鉴定表明，碳酸盐岩类主要由方解石、文石、黏土、长英质矿物等组成。岩石中



的方解石主要呈微晶的形式存在，或在有孔虫的房室以亮晶充填，文石主要充填在裂隙或孔洞中，呈放射束状（彩图Ⅺ和彩图Ⅻ）。总体来说，根据碳酸盐岩两级或三级分类命名原则，碳酸盐岩可分为含泥或泥质微晶灰岩、含泥或泥质粉砂质灰岩、粉砂质泥岩、少量白云质生物碎屑灰岩（彩图Ⅺ）。

含泥或泥质微晶灰岩：岩石为泥灰色、灰黑色，疏松、固结至坚硬，部分样品具孔洞或裂隙，其中充填有文石脉。主要为烟囱、结壳状，泥质含量较高，陆源碎屑含量低。黏土含量为10%~25%，碳酸盐矿物含量为38%~75%，其中方解石为12%~58%，文石为11%~70%；陆源碎屑含量小于10%，主要为石英、长石。方解石微晶胶结在泥质中形成基质。

含泥或泥质粉砂质灰岩：基本上与含泥或泥质灰岩组成相近，只是岩石中粉砂质含量稍高，粉砂主要由石英、长石构成，含量为20% ~35%。这类岩石中文石脉出现的概率较低。

粉砂质泥岩：这种样品获取的很少。岩石为灰白色，具虫孔，烟囱状。泥质含量在42%以上，粉砂含量为25%~35%，方解石含量小于20%。

白云质生物碎屑灰岩：岩石灰色、灰黄色，坚硬，具孔洞，含大量白云质生物残体。白云石含量为25%~40%，方解石含量为10%~25%，两者含量总和大于40%。陆源碎屑为石英、长石，含量为20%~35%。该类岩石在东沙群岛少量出现。

南海台西南海域出现的自生碳酸盐岩，主要以含泥的微晶灰岩、泥质粉砂质灰岩为主。黏土矿物含量较高。岩石比较坚硬，钙质成分含量比较高，黏土和陆源碎屑含量低，岩石孔洞壁长有文石圈，裂隙充填有文石脉，与墨西哥湾天然气水合物区、布莱克海台、水合物脊水合物区出现的碳酸盐极为类似。

扫描电子显微镜（SEM）观测显示，碳酸盐岩中方解石为颗粒状，文石为柱状、针状、束状（图5-2），显示了典型的自生特征。研究表明，束状、针状文石的形成与沉积环境中的细菌作用有关（Druckman，1981；Chafetz and Folk；1984；Roberts et al.，1990）。台西南海域碳酸盐岩样品中各种形态的文石脉，可能是沉积物中细菌活动的结果，该海区碳酸盐岩出露的沉积物中，甲烷含量较高，并存在普遍存在的甲烷细菌氧化作用，这可能是各种形态文石脉形成的主要原因之一。

5.3.2 碳酸盐岩成分特征

碳酸盐岩进行X射线衍射分析物相鉴定、半定量成分分析和确定方解石中$MgCO_3$摩尔分数可以全面了解碳酸盐岩类样品中的碳酸盐矿物物相，以及确定研究区域方解石的亚种（是低Mg方解石还是高Mg方解石?），并与国外相关研究

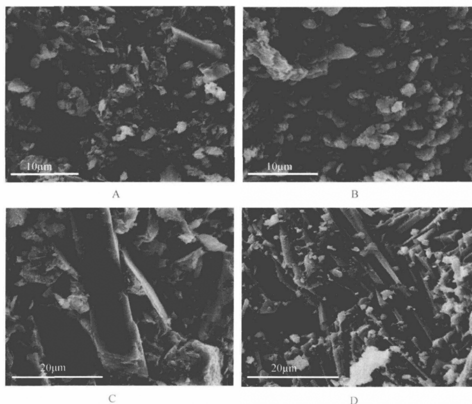


图 5-2 碳酸盐岩扫描电镜照片

A、B. 颗粒状方解石；C、D. 柱状、针状、束状文石

进行对比。表 5-1 为碳酸盐岩类 X 射线（XRD）衍射定量分析结果。

表 5-1 碳酸盐岩 X 射线衍射定量分析结果 （单位:%）

样品号	蒙皂石	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	角闪石	赤铁矿	菱铁矿	白云石	铁白云石	文石	锰方解石	方解石	$MgCO_3$ 摩尔分数
HD0401	1	13	4	1	18	–	5	–	–	–	–	–	–	–	58	8.4
HD0402	1	18	4	3	20	4	10	–	2	–	1	–	11	–	26	13.9
HD0403	1	9	2	1	9	3	2	–	12	–	1	–	54	–	6	14.6
HD0404	1	11	3	2	15	–	5	–	6	–	–	–	34	–	23	14.5
HD0405	1	9	2	1	7	2	4	–	13	–	–	–	55	–	6	14.2
HD0406	1	6	2	1	6	–	5	–	13	–	–	–	57	–	9	15.2

续表

样品号	蒙皂石	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	角闪石	赤铁矿	菱铁矿	白云石	铁白云石	文石	锰方解石	方解石	$MgCO_3$摩尔分数
HD0407	2	19	6	4	15	3	7	–	4	–	–	–	14	–	26	16.4
HD0408	2	18	5	3	20	4	7	–	4	–	–	–	–	6	31	13.2
HD0409	1	9	2	1	8	–	4	–	8	–	–	–	42	–	25	15.2
HD0410	1	16	4	2	18	3	7	–	3	–	–	–	–	11	35	8.9
HD0411	–	4	1	1	4	–	5	–	14	–	1	–	67	–	3	12.2
HD0412	1	5	1	2	5	–	2	–	10	–	–	–	53	–	21	18.0
HD0413	1	5	2	2	6	–	–	–	9	–	–	–	63	–	12	16.7
HD0414	2	12	3	2	22	–	11	1	6	–	–	–	29	–	12	15.6
HD0415	2	17	6	3	26	3	7	–	–	–	3	–	–	2	31	8.1
HD0416	2	25	5	3	21	5	11	1	–	–	–	3	–	8	16	8.9
HD0417	2	21	6	3	20	2	8	–	–	1	–	–	–	7	30	10.9
HD0418	2	19	5	3	25	5	10	–	–	1	–	–	–	5	25	16.9
HD0419	3	27	7	5	28	4	11	–	4	3	2	–	–	–	6	13.7
HD0420	1	13	4	2	26	7	5	–	3	–	–	31	–	–	8	12.1
HD0421	1	12	4	2	18	4	8	–	2	–	–	25	–	–	24	12.8

注：北京大学微构分析实验室分析

X射线衍射分析结果显示，碳酸盐岩主要由黏土、石英、长石、碳酸盐矿物组成。黏土矿物主要为伊利石和高岭石，少量蒙脱石和绿泥石；岩石的陆源碎屑主要以石英、长石为主，石英的相对含量为4%~28%，长石类主要为2%~16%；碳酸盐矿物主要为文石、方解石，偶尔出现白云石、铁白云石和菱铁矿。文石的全岩相对含量为11%~70%，主要在50%以上；方解石的相对含量则为3%~58%。

根据方解石$d_{(104)}$衍射峰偏移正常峰（3.305Å）情况，对方解石中的$MgCO_3$的含量进行估算。在所有碳酸盐岩类中，方解石中$MgCO_3$的摩尔分数均大于8%，主要为8.1%~18%（图5-3）。一般认为，方解石中$MgCO_3$摩尔分数低于5%时，为低镁方解石，此外其他组分的方解石为就属于高镁方解石（Naehr et al.，2000）；Greinert等（2001）则以$MgCO_3$摩尔分数值8%为界来区别高镁和低镁方解石，高于8%为高镁方解石。从图5-4可以看出，台西南海域的样品均落

在高镁方解石区域，属于典型的高镁方解石。这与俄勒冈/华盛顿边缘天然气水合物赋存区、路易斯安那大陆斜坡冷泉区、蒙特里海湾冷泉区和丹麦卡特加特海峡出现的方解石很类似。

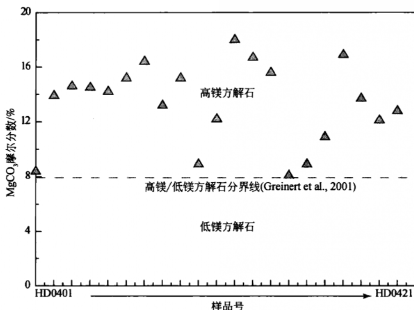


图 5-3　自生碳酸盐岩中方解石中 $MgCO_3$ 含量分布特点

为了更清晰地了解样品中碳酸盐矿物相的比例，我们作碳酸盐矿物之间相对含量图（图5-4，见彩图V），从图中可以看出，在大多数样品中文石和方解石占所有碳酸盐矿物的一半以上。一般而言，氧化、富含 SO_4^{2-} 和总碱度高的环境有利于文石形成。天然气水合物分解的冷泉在经过硫酸盐还原带后，在海底表面环境比较适合文石的沉淀。少量白云石出现在5个样品，有3个样品中出现铁白云石而没有文石存在，岩石薄片鉴定表明铁白云石含量较高的样品含较多生物碎屑，并且具有较多的孔洞。在沉积物中半封闭体系里，由于硫酸盐的细菌还原作用而产生低 SO_4^{2-} 浓度的环境，在这种环境中 SO_4^{2-} 的含量是相当有限的，这种情况下 $MgSO_4$ 不容易形成，自由离子 Mg^{2+} 的含量就会较高，因而在整个体系中 Mg/Ca 值增加，白云石容易沉淀形成，而环境中黏土矿物或黄铁矿氧化被释放的 Fe^{2+}，使得铁白云石也在这个环境中沉淀。这与琉球群岛附近黑岛海丘上与甲烷喷溢作用有关的碳酸盐岩类的现象类似，那里的碳酸盐烟囱等主要由白云石组成（Takeuchi et al., 2002）。

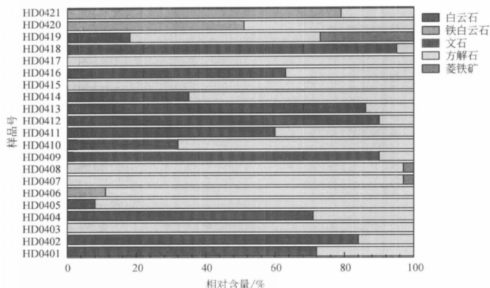


图5-4　自生碳酸盐岩中碳酸盐矿物相对含量

碳酸盐岩的总 $CaCO_3$ 含量分析表明（表5-2），台西南海域碳酸盐岩的总 $CaCO_3$含量较高，其质量分数主要为45.89%～83.25%，大部分大于60%，这是典型的海底自生胶结碳酸盐岩。这与显微镜下观测和X射线衍射分析的结果吻合，碳酸盐岩镜下可见大量亮晶－微晶方解石、文石。高的总 $CaCO_3$ 含量表明碳酸盐岩是从 $CaCO_3$ 饱和的流体中沉淀出来的，这种流体富含 Ca^{2+} 和 HCO_3^-。

表5-2　碳酸盐岩总 $CaCO_3$ 质量分数

样品号	$CaCO_3$/%	样品号	$CaCO_3$/%
HD0401	49.88	HD0412	68.96
HD0403	68.20	HD0414	54.71
HD0404	66.20	HD0415	45.89
HD0405	69.36	HD0416	47.05
HD0406	67.03	HD0417	53.38
HD0407	60.04	HD0418	51.38
HD0408	65.20	HD0419	15.92
HD0409	63.37	HD0420	66.37
HD0410	59.87	HD0421	67.37
HD0411	83.25		

注：广州海洋地质调查局实验测试所分析

碳酸盐岩类X荧光光谱成分分析结果如表5-3所示。从表5-3可以看出，台

表 5-3 碳酸盐岩 XRF 成分分析结果

样品号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	总计	Ba	Sr
	/%												$/10^{-6}$	
HD0401	32.73	0.43	8.32	3.78	0.11	4.31	22.89	0.81	1.74	1.63	23.23	99.98	302	641
HD0402	25.06	0.33	6.57	11.07	0.10	5.01	23.18	1.10	1.20	0.37	26.12	100.10	221	829
HD0403	17.08	0.21	4.42	4.17	0.05	1.98	37.04	0.52	0.72	0.14	32.99	99.32	185	5995
HD0404	13.81	0.20	3.91	1.97	0.12	1.80	40.72	0.50	0.47	0.09	35.30	98.89	137	6009
HD0405	14.99	0.19	4.02	4.03	0.44	1.61	38.71	0.48	0.39	0.13	33.91	98.90	175	5954
HD0406	16.25	0.23	4.62	1.77	0.02	3.70	38.06	0.63	0.77	0.11	33.47	99.63	176	3935
HD0407	24.89	0.31	6.39	3.56	0.04	4.78	29.87	0.81	1.35	0.10	27.68	99.78	201	1469
HD0408	24.82	0.32	6.44	4.09	0.05	5.66	28.36	0.90	1.40	0.16	27.68	99.86	202	658
HD0409	16.76	0.23	4.73	2.00	0.03	5.08	35.87	0.43	0.73	0.17	33.47	99.49	164	2011
HD0410	24.44	0.30	6.05	4.54	0.05	6.26	27.73	0.73	1.49	0.14	27.80	99.53	217	658
HD0411	16.58	0.20	3.93	1.49	0.02	1.43	38.46	0.62	0.64	0.07	36.37	99.81	130	5329
HD0412	19.34	0.26	5.40	2.69	0.04	6.75	31.96	0.58	0.92	0.20	31.38	99.53	209	1028
HD0413	16.67	0.22	4.40	2.00	0.03	5.79	35.56	0.50	0.70	0.11	33.66	99.64	156	2450
HD0414	27.54	0.33	6.35	6.01	0.12	5.14	25.17	1.03	1.61	0.20	26.40	99.90	241	1183
HD0415	31.07	0.41	7.63	3.16	0.08	3.71	25.91	1.06	1.55	0.85	24.65	100.08	263	709
HD0416	31.18	0.41	7.51	4.03	0.17	5.83	22.68	1.06	1.63	0.22	25.27	99.99	236	559
HD0417	28.54	0.38	7.61	4.01	0.16	5.34	24.58	0.97	1.63	0.26	26.41	99.89	265	621
HD0418	30.21	0.39	7.38	4.68	0.08	5.42	23.13	1.00	1.68	0.25	25.83	100.05	229	667
HD0419	45.82	0.59	11.43	5.61	0.17	2.52	13.65	1.09	2.48	6.97	9.71	100.03	406	827
HD0420	22.06	0.25	4.76	4.79	0.22	9.18	25.62	0.79	1.06	1.69	29.63	100.05	187	556
HD0421	20.77	0.25	4.86	4.51	0.05	9.75	25.36	0.73	1.25	0.26	32.12	99.91	158	616

注：中国科学院地质与地球物理研究所分析

西南海域的碳酸盐岩主要以 SiO_2、Al_2O_3、CaO 为主，MgO、TFe_2O_3 次之，TiO_2、MnO、Na_2O、K_2O、P_2O_5 含量很少。SiO_2 质量分数为 13.81%~45.82%，平均值为 23.57%，Al_2O_3 的质量分数为 3.91%~11.43%，平均值为 5.98%，CaO 质量分数为 22.68%~40.72%，平均值为 30.30%，三者在碳酸盐岩中的总和超过 50%；MgO 为 1.43%~9.75%，平均值为 4.79%，TFe_2O_3 为 1.49%~11.07%，平均值为 3.92%；而 TiO_2、MnO、Na_2O、K_2O、P_2O_5 的总和小于 5%，烧失量 LOI 为 9.71%~36.37%，平均值为 28.90%。此外，碳酸盐岩中的 Ba 含量为 $130\times10^{-6}\sim406\times10^{-6}$，Sr 含量为 $556\times10^{-6}\sim6009\times10^{-6}$，大部分小于 1500×10^{-6}，低于正常深海相碳酸盐岩的值（2000×10^{-6}）（Turekian and Wedepohl，1961）。

为了清晰地了解各组分在碳酸盐岩中的意义，我们对 XRF 结果进行了主成分因子分析（表 5-4）。分析结果大致将各组分分为以下几组：①SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、Na_2O、K_2O；②CaO、LOI；③MgO；④MnO；⑤P_2O_5。如图 5-5 所示，所有碳酸盐岩的 Al/Ti 值为 16~20，典型地落在平均页岩和上地壳范围（Nakai et al.，1993；Weber et al.，1996），表明 Al_2O_3、TiO_2 来源于陆源碎屑。因此，可以认为第一组分主要代表了陆源物质。结合 XRF 结果，可以认为 SiO_2、Al_2O_3、Na_2O、K_2O 主要为石英或（铝）硅酸盐（长石类、黏土等）。CaO、LOI 代表了岩石中碳酸盐组分。MgO、MnO 相对比较复杂，可能来自黏土矿物，部分 MgO 来自方解石。P_2O_5 主要代表了少量磷酸盐的存在。碳酸盐岩 XRF 成分分析结果表明，自生碳酸盐岩含有一定的陆源碎屑，说明其形成过程胶结了海底沉积物。

表 5-4　碳酸盐岩成分相关系数

成分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI
SiO_2	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO_2	0.98	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	0.97	0.99	1.00	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	0.42	0.36	0.38	1.00	—	—	—	—	—	—	—
MnO	0.00	-0.03	-0.04	0.20	1.00	—	—	—	—	—	—
MgO	0.30	0.23	0.22	0.26	-0.14	1.00	—	—	—	—	—
CaO	-0.91	-0.86	-0.84	-0.61	-0.02	-0.61	1.00	—	—	—	—
Na_2O	0.87	0.83	0.81	0.63	0.01	0.29	-0.86	1.00	—	—	—
K_2O	0.96	0.93	0.92	0.41	-0.13	0.43	-0.92	0.86	1.00	—	—
P_2O_5	0.38	0.35	0.32	0.12	0.23	0.29	-0.41	0.18	0.28	1.00	—
LOI	-0.97	-0.96	-0.96	-0.53	-0.04	-0.31	0.90	-0.86	-0.93	-0.40	1.00

X 射线衍射物相分析与 X 荧光光谱分析，表明南海台西南海域获取的碳酸盐岩类 $CaCO_3$ 含量高，存在文石或方解石等矿物相充填或胶结。这揭示了碳酸盐岩是从富含 Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^- 的流体中沉淀胶结出来的，是海底存在持续排溢现象的直接结果，也是导致该区被大面积碳酸盐岩覆盖的主要原因。

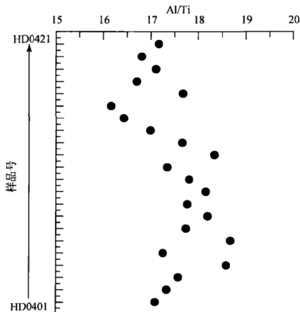


图 5-5 碳酸盐岩组分 Al/Ti 值分布

5.4 稳定同位素特点

5.4.1 分析结果

21 个样品的碳、氧同位素分析结果如表 5-5 所示。分析精度为 ±0.05‰。单个样品的平行样测量误差在 1.5‰以下，显示了分析结果的可靠性。

所有碳酸盐岩样品的碳同位素都显示了很轻的 $\delta^{13}C$ 值，氧同位素则为较重的 $\delta^{18}O$ 值（表 5-5 和图 5-6）。碳酸盐岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值主要为 -56.05‰ ~ -10.55‰,其中绝大多数样品的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值小于 -40.00‰，而小于 -50.00‰的样品占全部样品的 50%。其中两个纯净的文石晶体的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值更轻，分别为 -56.88‰ 和 -55.33‰。所有样品的氧同位素 $\delta^{18}O_{PDB}$ 值为 -4.66‰ ~ 5.05‰，只有一个样品

为负值，大部分在3.00‰以上，显示了较重的氧同位素比值。根据碳酸盐岩碳氧同位素组成，台西南海域碳酸盐岩可以分为两组样品（图5-6A），Ⅰ组为$\delta^{13}C_{PDB}$值小于-30‰，$\delta^{18}O_{PDB}$值大于0，几乎所有的碳酸盐岩属于该组，这种碳氧同位素比值明显不同于正常海相碳酸盐岩的同位素值（$\delta^{13}C_{PDB}=0\pm2‰$，$\delta^{18}O_{PDB}=-11‰\sim0$）。另外，Ⅰ组碳酸盐岩的$\delta^{13}C_{PDB}$与$\delta^{18}O_{PDB}$之间存在明显的负相关，相关系数R为-0.72（图5-6B），亦即$\delta^{13}C_{PDB}$越负，$\delta^{18}O_{PDB}$越正；Ⅱ组只有HD0419样品，$\delta^{13}C_{PDB}$值为-10.55‰，$\delta^{18}O_{PDB}$值-4.66‰，落入表层沉积物碳氧同位素组成Ⅲ区范围（图5-6A），基本上继承了周围沉积物的特点。

表5-5 碳酸盐岩C、O同位素组成

研究区	样品号	水深/m	$\delta^{13}C_{PDB}$/‰	$\delta^{18}O_{PDB}$/‰	备注
南海台西南海域	HD0401	498	-41.38	3.00	—
	HD0402	484	-44.54	3.28	—
	HD0403	484	-49.44	3.59	—
	HD0404	473	-44.37	3.61	—
	HD0405	473	-51.58	3.35	—
	HD0406	769	-49.38	4.61	—
	HD0407	769	-50.18	4.62	—
	HD0408	769	-56.05	4.75	—
	HD0409	769	-50.74	4.99	—
	HD0409a	769	-55.33	4.30	纯净文石
	HD0410	769	-51.84	4.93	—
	HD0411	771	-40.30	4.23	—
	HD0412	769	-51.98	4.77	—
	HD0412a	769	-56.88	4.45	纯净文石
	HD0413	769	-50.37	5.05	—
	HD0414	555	-50.90	3.49	—
	HD0415	555	-46.41	3.01	—
	HD0416	555	-50.04	4.05	—
	HD0417	533	-49.70	3.63	—
	HD0418	533	-51.21	4.22	—
	HD0419	783	-10.55	-4.66	—
	HD0420	200	-32.83	2.19	—
	HD0421	415	-38.01	2.97	—

注：中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室分析

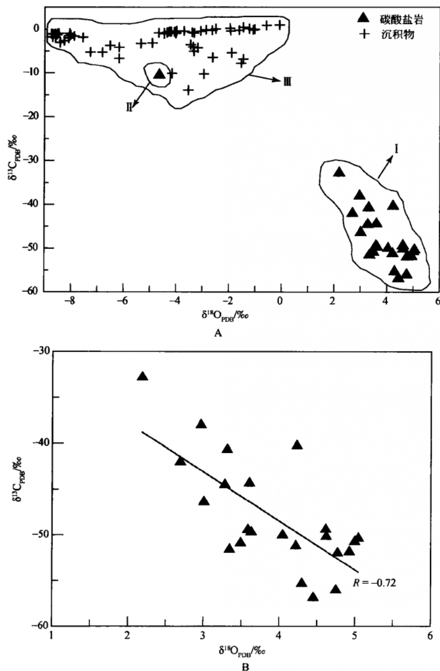


图 5-6 南海台西南海域碳酸盐岩碳、氧同位素分布特征

A. 碳酸盐岩与沉积物碳、氧同位素特征；B. I组碳酸盐岩碳、氧同位素关系

HD 0419 样品的碳氧同位素比值的差异，受其组分影响。对比其 $\sum CaCO_3$ 含量发现，这个样品的 $\sum CaCO_3$ 含量只有 15.92%，明显低于其他碳酸盐岩样品，碳酸盐矿物相方解石、白云石、菱铁矿含量很低（均小于 7%，如表 5-1 所示）。这可能是引起其碳氧同位素差异的主要原因。在东太平洋俄勒冈/华盛顿陆缘海区发现的碳酸盐岩中，$\sum CaCO_3$ 含量小于 20% 的所有碳酸盐岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 0 ~ −8‰、$\delta^{18}O_{PDB}$ 为 −1.6‰ ~ −13‰，碳酸盐矿物非自生胶结，可能来自陆源碎屑，经受后期重结晶，其 $\delta^{13}C$ 显示了海相灰岩的特点，而 $\delta^{18}O$ 值可能是在大气降水和高温的影响下发生了重结晶的结果（Ritger et al.，1987）。据此可以推断，HD 0419 异于研究区的其他碳酸盐岩，类似于俄勒冈/华盛顿陆缘发现的低 $CaCO_3$ 含量的岩石。另外，该样品含有含量较高的菱铁矿可能也是影响同位素比值的原因。祝有海等（2003）在研究东沙群岛海域 ODP1146 站位时，发现该站位的两个菱铁矿的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值为 −5.9‰、−5.2‰；布莱克海台（Matsumoto，1989；Pierre et al.，2000；Rodriguez et al.，2000）、卡斯卡迪亚汇聚边缘（Bohrmann et al.，1998）以及危地马拉盆地（Morad and Al − Aasm，1997）的菱铁矿也有类似相对较高的 $\delta^{13}C$ 值。

此外，台西南海域所有碳酸盐岩 $\delta^{18}O$ 值与 $MgCO_3$ 的摩尔含量存在一定的关系（图 5-7）。随着碳酸盐岩中 $MgCO_3$ 含量的增加，$\delta^{18}O$ 值也增大。Greinert 等（2001）在研究水合物脊碳酸盐岩时发现，$\delta^{18}O$ 值与文石/高镁方解石比率存在

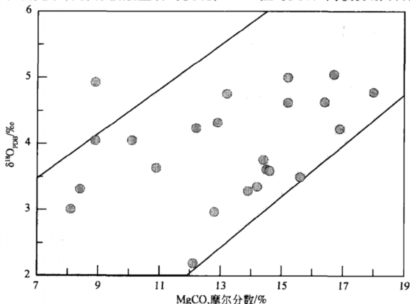


图 5-7　碳酸盐岩 $MgCO_3$ 摩尔含量与 $\delta^{18}O$ 关系

线性关系，^{18}O 明显富集于高镁方解石相中。Bohrmann 等（1998）、Deyhle 等（2001）在研究冷泉排溢口的自生碳酸盐岩时，也发现高的 $\delta^{18}O$ 值与高的 $MgCO_3$ 含量有对应关系（Bohrmann et al.，1998；Deyhle et al.，2001）。可见，南海台西南海域的自生碳酸盐岩类似于冷泉环境碳酸盐岩，海底渗漏流体演化影响了碳酸盐岩的氧同位素比值及 Mg 含量。

5.4.2 碳、氧同位素来源

自生碳酸盐碳同位素组成特征可以揭示碳酸盐形成过程中碳元素的来源（Reeburgh，1980；Anderson and Arthur，1983；Ritger et al.，1987）。海底沉积物孔隙流体的碳元素主要有以下几种来源：①生物成因甲烷（$\delta^{13}C_{PDB} < -65‰$）或热解成因甲烷（$\delta^{13}C_{PDB}$为 $-50‰ \sim -30‰$）；②沉积有机碳（$\delta^{13}C_{PDB}$为 $-25‰$左右）；③海底生物成因碳酸盐或海水（$\delta^{13}C_{PDB}$为 0 左右）。这些组分之间的混合程度最终决定了自生碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C$ 值（Jϕrgensen，1992；Paull et al.，1992）。

一般认为，具有甲烷来源碳的碳酸盐岩的碳同位素组成特征表现为明显亏损^{13}C，典型的 $\delta^{13}C_{PDB}$一般为 $-35‰ \sim -70‰$（Ritger et al. 1987；Matsumoto，1990；Kulm and Suess，1990；Bohrmann et al.，1998）。这种比值与甲烷的细菌性（厌氧）氧化过程密切相关。海洋沉积物中硫酸盐还原包括甲烷参与和有机质参与的硫酸盐还原两个过程，在厌氧的富甲烷沉积物中，主要表现为甲烷参与的硫酸盐还原，亦即甲烷的厌氧氧化过程，这也是海洋沉积物中甲烷转化为碳酸盐岩的主要过程。研究表明，不同成因甲烷（生物成因和热解成因）具有不同的同位素特征，生物成因甲烷的碳同位素 $\delta^{13}C_{PDB} < -65‰$，热解成因甲烷的 $\delta^{13}C$ 为 $-50‰ \sim -30‰$（Aharon et al.，1997）。通过沉积物中硫酸盐还原过程，贫^{13}C的甲烷碳同位素转变到自生碳酸盐岩中。研究表明，大陆边缘生物成因的甲烷水合物典型的 $\delta^{13}C_{PDB}$为 $-70‰ \sim -60‰$（Kvenvolden，1995；Kvenvolden et al.，2001；Suess et al.，2001），这种环境沉积物中甲烷通过强烈的甲烷厌氧氧化作用，形成大量贫^{13}C 的碳酸盐岩。例如，墨西哥湾天然气水合物区、布莱克海台天然气水合物区、卡斯卡迪亚大陆边缘水合物脊等水合物赋存的沉积物中，海底沉积物表面普遍形成大量的具有负碳同位素比值的自生碳酸盐岩（Greinert et al.，2001；Joye et al.，2004；Luff and Wallmann，2003；Naehr et al.，2000）。因此，自生碳酸盐岩的碳同位素比值广泛地用于区别正常海相碳酸盐岩和甲烷排溢口（或冷泉）碳酸盐岩（Greinert et al.，2001）。

南海台西南海域绝大多数的碳酸盐岩（Ⅰ组）的碳氧同位素比值（表5-5，图5-6）典型地落在甲烷成因碳酸盐岩的范围（-70‰~-35‰），其碳同位素组成反映生物成因甲烷发生厌氧氧化的特征。研究表明，南海沉积物顶空气甲烷的 $\delta^{13}C_{PDB}$在-90‰~-65‰（付少英，2005，内部交流），典型地属于微生物成因甲烷的碳同位素特征。Zhu 等（2006）也认为南海的甲烷主要以生物成因为主。这种生物成因甲烷与沉积物中的硫酸盐发生氧化作用，为碳酸盐岩提供主要的碳源。因此，生物成因的甲烷是南海台西南海域碳酸盐岩碳同位素组成的主要来源。

碳酸盐岩的氧同位素比值，主要受沉淀时流体的 $\delta^{18}O$、形成温度等因素的影响。因此可以反映自生碳酸盐沉淀时平衡流体的来源、沉淀温度等方面的信息，反演平衡流体的物理化学性状变化以及混合过程。在天然气水合物沉积环境中，人们已经依据冷泉碳酸盐岩异常正的 $\delta^{18}O$ 特征来识别天然气水合物的不稳定性（Bohrmann et al.，1998）。

南海台西南海域碳酸盐岩的 $\delta^{18}O_{PDB}$全部大于2‰（HD 0419 除外），相对于正常海相碳酸盐岩（约小于0）而言，属于较重的同位素比值，显示了富集^{18}O的特征。导致这种同位素组成的因素包括：①沉淀时流体为富含^{18}O 的重氧水体。②沉淀温度较高。天然气水合物水体、古海水以及黏土脱水皆为富含重氧同位素的水体（Dahlmann and de Lange，2003；Pierre et al.，2000；Takeuchi et al.，2002）。黏土脱水主要是由于伊利石-蒙脱石转变而引起，这个过程需要较高的成岩温度和压力，而且目前没有发现沉积物中有大量的伊利石-蒙脱石混层出现。前人的研究也没有发现该海区存在大规模的黏土脱水，因此黏土脱水的可能性不大。研究表明，在温度为4℃、$\delta^{18}O_{SMOW}$为0% 现代海洋底层水条件下沉淀的碳酸盐岩，其 $\delta^{18}O_{PDB}$约为3.2‰（Anderson and Arthur，1983）。台西南海域大部分碳酸盐岩$\delta^{18}O_{PDB}$高于该值，因此，可以推断碳酸盐岩沉淀时流体应该比现代海洋底层水重。南海晚第四纪以来古海水 $\delta^{18}O_{SMOW}$的最大值约为1.06‰（钱建兴，1999），在与这种同位素比值的古海水平衡的流体中沉淀，可以使得碳酸盐岩的 $\delta^{18}O_{SMOW}$达到实测值的水平。另外，天然气水合物分解的水体 $\delta^{18}O_{SMOW}$一般为3% 左右，目前发现的最大值为3.5%（Dahlmann and de Lange，2003；Suess et al.，1999）。地中海甲烷冷泉碳酸盐岩异常高的 $\delta^{18}O$ 值，可能归因于天然气水合物的不稳定释放的重氧水体（Aloisi et al.，2000），这表明天然气水合物分解的水体也是碳酸盐岩 $\delta^{18}O$ 异常的原因。台西南海域的碳酸盐岩主要出露在海底表面（图5-1），与底层水接触，假设碳酸盐岩沉淀时底层水温度为碳酸盐岩的形成温度。根据2004年现场地热流测量调查，测得台西南海域1190m 水深处的底层水

温度为3.6℃。根据Hudson和Anderson（1989）建立的文石$\delta^{13}C_{arag(PDB)}$与其平衡流体的$\delta^{18}O_{water(SMOW)}$和沉淀温度（$t$,℃）三者间的经验公式表示为

$$t = 19.7 - 4.34[\delta^{18}O_{arag(PDB)} - \delta^{18}O_{water(SMOW)}] \quad (5\text{-}4)$$

使用测得的两个文石氧同位素比值，可以算得此温度下文石沉淀时平衡流体的$\delta^{18}O_{water(SMOW)}$为0.59‰～0.74‰，由于两个文石样品的取样水深均比地热测量水深浅（小于800m），其底层温度必定大于3.6℃，因此平衡流体的$\delta^{18}O_{water(SMOW)}$值应比计算值还大，其结果比现代海水的氧同位素比值（$\delta^{18}O_{water(SMOW)}$为0）重。结合上述估算结果，可以推测南海台西南海域碳酸盐岩沉淀流体为富含^{18}O的水体，古海水、天然气水合物水体或两者混合是其可能来源。

南海台西南海域Ⅰ组碳酸盐岩的$\delta^{13}C$与$\delta^{18}O$呈负相关（图5-6B），反映了其沉淀流体的混合演化。海底自生碳酸盐岩的碳同位素主要受源区原始值、沉积物有机碳混染或海水混染的影响；氧同位素主要受流体原始$\delta^{18}O$值、沉淀温度等因素控制。碳酸盐岩$\delta^{13}C$与$\delta^{18}O$的负相关性，可能反映了上升流体与沉积物层间水或海水的混合程度的差异。混合程度低，流体温度下降小，则沉淀出来的碳酸盐岩$\delta^{18}O$较高，而碳酸盐岩也在更大程度上继承了流体较负的$\delta^{13}C$原始值。因此，南海台西南海域碳酸盐岩的碳氧同位素比值的负相关性，是流体混合程度的某种反映，从这点来看，混合水体是碳酸盐岩沉淀时平衡流体的最可能来源。

为了进一步识别研究区碳酸盐岩成因，我们将其碳、氧同位素比值与目前全球天然气水合物区的碳酸盐岩的数值进行对比（图5-8）。布莱克海台是美国东南远海方向的一个陆隆，发育了很好的指示天然气水合物存在的地球物理特征——似海底反射。996站位位于海台的西北端，在ODP164航次调查中获得了天然气水合物实物（Naehr et al., 2000），在该站位存在持续的富甲烷流排溢，沉积物中发现大量的自生碳酸盐岩，研究表明这些碳酸盐岩属于与天然气水合物分解及冷泉（富甲烷流）有关的甲烷成因碳酸盐岩。水合物脊是俄勒冈外陆缘增生棱柱体的一部分，在其沉积物中广泛发育了天然气水合物实物，并伴生冷泉排溢现象以及大量的自生碳酸盐岩（Greinert et al., 2001；Luff and Wallmann, 2003；Teichert et al., 2003；Torres et al., 2004）。鄂霍次克海是太平洋西北部边缘海，在以往调查航次的表层沉积物取样时均取获天然气水合物实物（Zonenshain, 1987；Ludmann and Wong, 2003），该海区的沉积物表面或深部存在大量的与甲烷排溢有关的碳酸盐岩（Esikov and Pashina, 1990；Greinert et al., 2002b；Greinert and Derkachev, 2004）。从图5-8可以看出，南海台西南海域的碳酸盐岩的碳、氧同位素值与布莱克996站位、水合物脊以及鄂霍次克海的、与天然气水合物有关的甲烷成因碳酸盐岩几乎投影在一个区域，显示了它们之间同

位素比值成因上的相似性，进一步说明南海碳酸盐岩与国外已获取天然气水合物实物的海域的同类岩石类似，皆为甲烷成因碳酸盐岩类。

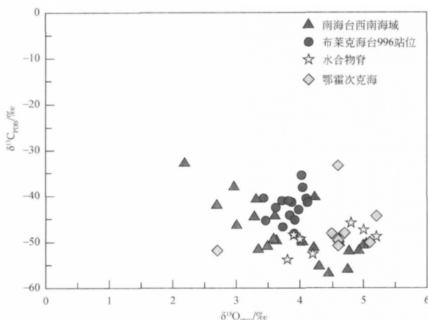


图 5-8　南海台西南海域、布莱克海台、水合物脊、鄂霍次克海碳酸盐岩 C、O 同位素分布

布莱克海台 996 站位、水合物脊、鄂霍次克海数据分别引自 Naehr et al.，2000；Gerinert et al.，2001；Esikov and Pashkina，1990

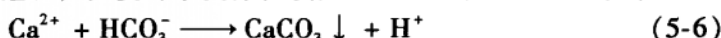
5.5　甲烷厌氧氧化过程与碳酸盐岩形成

研究表明，具冷泉排溢的海底常以蛤类、自生矿物的出现为典型特点，这是生物地球化学作用和排溢流体与周围底层水相互作用的结果（Suess et al.，1985；Paull et al.，1992；Roberts and Aharon，1994；Paull et al.，1995，Barry et al.，1996）。大多数排溢口的化学环境明显受气体排向海底的流量和生物还原作用强度控制，这种生物还原作用主要受重碳酸盐和硫酸盐的活度影响。由于甲烷的需氧氧化有利于方解石的分解，并不利于其沉淀（Wallmann et al.，1997）。所以冷泉喷溢口的碳酸盐的形成必须靠甲烷在硫酸盐还原带的厌氧氧化作用产生的 HCO_3^- （Reeburgh，1980），表示为



$$CH_4 + SO_4^{2-} \longrightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O \quad (5\text{-}5)$$

甲烷厌氧氧化作用的继续，使得环境中碱度增加，并使孔隙水中的方解石和其他碳酸盐矿物成分过饱和，促使冷泉流体在喷溢过程中沉淀出碳酸盐类，即



$$Ca^{2+} + HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + H^+ \quad (5\text{-}6)$$

方程（5-5）、(5-6）概括了甲烷成因碳酸盐岩的形成机理。当沉积物中天然气水合物释放的CH_4气体向上运移至硫酸盐还原带，在厌氧微生物的参与下，通过反应式（5-5）发生碳同位素交换，CH_4中的轻碳同位素进入到HCO_3^-离子中，在形成的碳酸盐岩的碳同位素特征就反映了其成因问题。通过对甲烷成因碳酸盐的碳同位素的分析，可以反演天然气水合物形成分解过程、冷泉演化以及碳酸盐岩的形成。

正如前面所述，南海台西南海域的碳酸盐岩的$\delta^{13}C$值典型地落在“与生物成因甲烷”密切相关的比值区间，显示了其成因特征。根据台西南海域多个站位沉积物孔隙水硫酸根、氯离子和沉积物甲烷含量测试分析结果，黄永祥等（2005）计算了这些站位沉积物中硫酸根减少和甲烷增加的界面（硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面）分别为海底之下7.50m、5.5m、4.0m、2.0m和0.1m，指示该海指示区存在明显的甲烷排溢现象，且随着排溢速率的不同而在沉积物中形成不同深度的硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面。SO－177航次期间，通过现场的观测，也证实了冷泉的存在，至今仍在释放甲烷气体（黄永祥等，2005）。可以设想，南海台西南海域海底大量的自生碳酸盐岩的形成过程：当天然气水合物分解后，甲烷向上排溢，在海底沉积物的硫酸盐还原带中发生厌氧甲烷氧化作用，源源不断上升的甲烷流和海水下渗的SO_4^{2-}消耗，产生大量的HCO_3^-；随着环境碱度的增加，这种富含HCO_3^-的甲烷冷泉上升至海底表面，与海水中存在的由海洋生物骨骼溶解产生的Ca^{2+}、Mg^{2+}以及黏土矿物释放的离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}）达到过饱和，在海底形成巨厚的碳酸盐岩层。

Greinert等（2001）在研究天然气水合物脊沉积物中的碳酸盐岩时，根据不同类型碳酸盐岩的碳氧同位素进行了成因分类（图5-9)，并依此划分了其形成环境。研究样品包括了水合物脊南北两峰的碳酸盐岩，南峰分散地分布了块状的碳酸盐岩和由文石组成的黄色碳酸盐岩结壳，有些文石结壳甚至与天然气水合物直接接触；北峰则分布了面积巨大的碳酸盐岩堆积体，活动冷泉分布普遍（Greinert et al.，2001；Luff and Wallmann，2003)。根据水合物脊碳酸盐岩碳氧同位素组成，主要可分为以下6大类：A——产甲烷带残留碳源形成的碳酸盐岩，在沉积物一定深度产甲烷细菌利用CO_2还原产生甲烷，优先利用轻同位素的CO_2，随着产甲烷作用的进行，残余的CO_2的同位素变重以及形成的甲烷也相对

富集^{13}C，因此，这种碳源的碳酸盐岩也具有非常重的碳同位素比值，这种碳酸盐岩主要由白云石或原白云石组成，在比较深的产甲烷带形成（图 5-10）；B——甲烷碳源与产甲烷带残留碳源的混合型碳酸盐岩，甲烷通过厌氧氧化，混合了少量的产甲烷带残留碳源，主要的碳酸盐相为白云石、高镁方解石和原白云

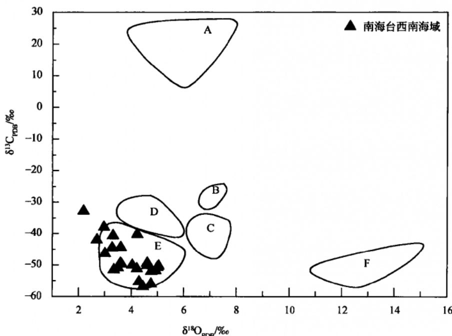


图 5-9　碳酸盐岩碳氧同位素成因分类（Greinert et al.，2001）

A. 产甲烷带残留碳源形成的碳酸盐岩；B. 甲烷碳源（厌氧氧化）与产甲烷带残留碳源的混合型碳酸盐岩；C、D. 甲烷碳源与有机质降解碳源的混合型碳酸盐岩；E. 甲烷来源碳酸盐岩；F. 未知源区

石，在产甲烷带－硫酸盐还原带之过渡带中形成（图 5-10）；C、D——甲烷碳源与有机质降解碳源混合型碳酸盐岩，C 和 D 类的主要区别在于 C 类中甲烷来源碳较高而有机质降解碳源所占的比例较少，以白云质成分为主，而 D 类碳酸盐岩则相反，并且高镁方解石含量较高，两者都在沉积物硫酸盐还原带中形成，但 C 比 D 的形成深度要深（图 5-10）；E——甲烷来源碳酸盐岩，这类碳酸盐岩的碳源典型地来自生物成因甲烷的厌氧氧化，受其他碳源的影响相对较低，是水合物脊大部分碳酸盐岩的主要成分，这些碳酸盐岩以文石和高镁方解石为主，并与天然气水合物伴生在一起，经常在沉积物表面、冷泉口（富甲烷流）沉淀堆积（图 5-10）；F——未知源区，其碳源典型为甲烷来源，但是$\delta^{18}O_{PDB}$高达 15‰（最小

值也大于10‰），这是目前难以理解的（Greinert et al.，2001）。

南海台西南海域的自生碳酸盐岩在Greinert等（2001）的碳氧同位素成因分类图上的投影，几乎完全落在E类碳酸盐岩的区域里（图5-9）。按照Greinert等（2001）定义，这属于甲烷成因碳酸盐岩，是甲烷厌氧氧化的产物。根据X衍射分析结果（表5-1），台西南海域的自生碳酸盐岩的主要碳酸盐相为文石和高镁方解石，这与Greinert等（2001）的E类碳酸盐岩的情况十分吻合，进一步说明了台西南海域碳酸盐岩的确属于E类碳酸盐岩。从形成环境上来看，E类碳酸盐岩主要形成于具有甲烷渗漏的沉积物表面或冷泉口（图5-10），直接受控于甲烷向上排溢的通量和厌氧氧化程度。2004年广州海洋地质调查局在该区进行科学调查时，在海底表面发现大量的自生碳酸盐岩（图5-1）。综上，结合碳氧同位素成因分类和现场观察的结果来看，台西南海域自生碳酸盐岩主要形成于沉积物表面的甲烷渗漏环境或冷泉口，与甲烷的排溢存在直接的关系。可以推测，碳酸盐岩出露的海区，是南海台西南海域甲烷冷泉口或甲烷渗漏现象出现的主要位置。

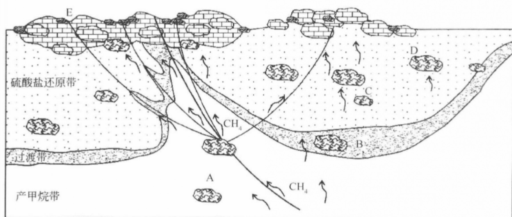


图5-10　天然气水合物沉积环境中碳酸盐岩的分布（Greinert et al.，2001）

A. 产甲烷带中形成的碳酸盐岩；B. 产甲烷带和硫酸盐还原带之间过渡带形成中的碳酸盐岩；C. 硫酸盐还原带中形成的碳酸盐岩；D. 硫酸盐还原带浅部碳酸盐岩（有机质降解碳和甲烷来源碳混合型）；E. 冷泉口碳酸盐岩（主要受甲烷细菌性氧化碳源影响）

第6章　自生黄铁矿

6.1　概　　述

全球的大陆边缘海环境中，大量的陆地物质被河流带入海洋，沿大陆边缘沉积，同时大量的有机质也沉积下来。有机质部分来自河流带入的陆源植物碎块，部分由海洋生物产生。海相沉积物中有机质的归宿，是研究沉积物早期成岩阶段最为常见的话题。厌氧环境下硫酸盐还原作用和持久的埋藏作用是海洋沉积物中有机质的两种主要归宿（Lin et al.，2000）。细菌和其他微生物在海底的沉积物表面和海水接触界面前缘消耗大量氧气，阻止了氧气向沉积物深部迁移，使得边缘海的细粒级沉积物深部通常处于厌氧状态，易于发生有机质参与的厌氧硫酸盐还原过程（$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^-$）。边缘海环境硫酸盐还原过程的有机质破坏数量，占有机质氧化消耗总量的50%以上（Canfield et al.，1993；Canfield，1989；Jørgensen，1982；Henrichs and Reeburgh，1987；Bender and Heggie，1984；Reeburgh，1983）。因此，富含有机质的海相沉积物中具有较高的硫含量，对沉积物中黄铁矿的形成具有明显的控制作用。黄铁矿常常被认为是沉积物中硫早期成岩作用的最终产物，它的形成过程受到很多方面因素的控制。沉积物中黄铁矿形成主要受三大物质的控制：①有机质；②溶解硫酸盐；③易活化的铁矿物（Berner，1985）。厌氧环境下有机质参与厌氧硫酸盐还原过程，产生的H_2S与沉积物中的碎屑铁质矿物作用，最终形成黄铁矿（图6-1）。从古老的沉积层到现代海洋沉积层，黄铁矿都广泛地记录了沉积环境的变化。在厌氧环境下，有机质参与的硫酸盐还原过程有利于自生黄铁矿的形成（Berner，1985；Schenau et al.，2002），因此，黄铁矿可以反演沉积有机质埋藏环境及其成岩作用。Wilkin等（1996，1997）在研究黑海沉积物中的黄铁矿后认为，现代海洋沉积物中莓球状黄铁矿粒度大小和含量变化特点反映了环境的氧化还原状态，甚至包括沉积环境的演化。

如第4章所述，富含甲烷的冷泉或甲烷排溢系统的海洋沉积物深部，容易发

生甲烷厌氧氧化作用，该过程是沉积物深部 H_2S 的主要来源（Jørgensen et al., 2001）。在沉积物深部产生的 H_2S，在向周围扩散的过程中与沉积物中可利用的铁离子作用，尤其是大陆边缘海陆源物质丰富的环境里，形成各种形式的铁的硫化物，最终形成自生黄铁矿（图 6-2）。黑海是全球典型的厌氧海相环境，沉积物中出现大量的黄铁矿，甲烷的厌氧氧化作用是该环境硫源的主要贡献者（Jørgensen et al., 2004）；Sassen 等（2004）在研究墨西哥湾北部陆坡天然气水合物区时，发现强烈的甲烷厌氧氧化是形成黄铁矿的原因；刘坚等（2005）认为甲烷的厌氧氧化反应是东沙海域沉积物中硫化物含量增加的主要原因。因此，除了有机质降解外，甲烷厌氧氧化过程同样有利于沉积物中黄铁矿形成。甲烷的厌氧氧化作用与有机质的硫酸盐还原过程一样，为黄铁矿的形成提供了丰富的硫源。从这点来看，沉积物深部出现高含量的黄铁矿，可以作为指示存在剧烈甲烷厌氧氧化过程，识别沉积物甲烷异常。陆红锋等（2007）在研究南海沉积物岩心时发现，沉积物中高含量的黄铁矿与甲烷异常层位非常好地吻合起来，高含量的黄铁矿可以作为识别沉积物甲烷异常的参数之一，有助于陆缘海天然气水合物勘探。

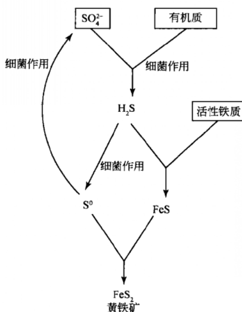


图 6-1　正常海相沉积物中黄铁矿形成示意图（Berner, 1985）

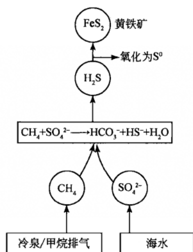


图 6-2　冷泉或甲烷排溢环境黄铁形成示意图（Sassen et al., 2004）

可见，黄铁矿的形成和埋藏，是沉积环境中联系多个地球化学旋回的重要过程（Wilkin and Barnes，1996），也是 Fe、S、O 和 C 等元素全球循环的重要环节（Schoonen，2004），对识别沉积物中有机质或甲烷氧化具有非常重要的作用。开展南海沉积物的黄铁矿矿物学和地球化学研究，可以阐明黄铁矿成因控制、有机质或甲烷潜在的各种成岩过程。

6.2 样品与分析方法

南海沉积物岩心主要分布于北部陆坡台西南海域附近，编号分别为 HD4、HD26、HD48、HD69、HD77、HD83、HD85、HD86V、HD109、HD133、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10，取样位置见图 3-1，本书重点研究了自生黄铁矿含量、矿物学特征、同位素特征以及与有机碳、甲烷有关的特征，探讨其成因上与天然气水合物的联系。

6.2.1 含量及物相分析

采用沉积物碎屑矿物鉴定的方法来分析各岩心的黄铁矿含量。样品自航次调查归岸后保存在 4℃以下的冷冻库里，避免了温度较高情况下岩心中有机质降解形成后期的黄铁矿。样品从岩心顶部开始向下按 20cm 或 25cm 的间隔进行取样，将沉积物岩心分为许多份，每份的干重为 7.00g，然后分别把每份样品置于粒径 0.063mm 的筛子中用蒸馏水进行清洗，将黏土等组分冲洗干净，余下碎屑部分（矿物和生物体）用于鉴定黄铁矿的含量。黄铁矿鉴定采用莱卡（LEICA）MZ8 实体显微镜，该仪器的最大放大倍数为 120 倍。分析过程主要为：在适合的放大倍数下，将每份样品置于实体显微镜视域范围中，仔细挑出碎屑矿物中的黄铁矿个体，然后在分析天平下称出其质量，最后沉积物中黄铁矿含量结果以占分析碎屑的质量百分比（R_a）和占沉积物干重的质量百分比（R_s）两种形式表示。前一种结果表示形式可以明显地显示黄铁矿在预处理后碎屑部分中的含量变化，后一种表示形式则主要显示黄铁矿在全样中的比例，可以与沉积物中有机碳含量、甲烷含量进行比较。

同时，选取几个沉积物岩心样品和黄铁矿单矿物样品磨碎至 200 目进行 XRF 分析来确定其物相成分。该分析在中山大学化学与化学工程学院中心实验室完成，采用德国布鲁克公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪，主要技术指标为：测试类型，广角测量；2θ 角度范围，10°～100°；步长，0.02；扫描速度，4°/min；电压，40kV；电流，20mA。

6.2.2 形貌与结构分析

将挑选出来的黄铁矿单矿物制成光薄片后直接在光学显微镜下观察。然后，选取有代表性的样品进行扫描电子显微镜和高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）观察。

扫描电镜形貌分析的样品是直接把黄铁矿个体散布在导电胶上，有4个光薄片样品进行了扫描电镜观察。该分析是在中国科学院广州地球化学研究所和美国威斯康星大学材料科学中心完成的。在广州地球化学研究所分析所用仪器为美国FEI公司制造的Quanta 400型扫描电子显微镜和美国EDAX公司生产的Genesis X射线能谱仪。Quanta 400型扫描电子显微镜主要技术指标为：高压，20kV；分辨率，3.0nm；放大倍数，20～100 000倍。在美国威斯康星大学材料科学中心所用的扫描电镜为场发射扫描电镜，所用仪器为日本电子公司（JEOL）JSM－6330F型冷场发射扫描电子显微镜（FE－SEM）。

高分辨率透射电镜样品的制备过程如下：首先将研碎的样品分散于乙醇中，制成悬浮液，取一滴置于带孔的方华膜微栅上，静置待干后即得。HRTEM分析在美国威斯康星大学材料科学中心完成，所用仪器为TEM连用SAED。其中，电镜型号为Philips CM200UT场发射透射电镜，LaB6灯丝，球面相差（Cs）为0.5mm，点分辨率为0.19nm；能谱仪（EDS）为NORAN Voyager，加速电压为200kV。

6.2.3 硫、铁同位素分析

当前，自生黄铁矿的硫同位素研究已经应用在富甲烷环境中，Borowski等（1996）认为这种黄铁矿的硫同位素组成变化范围很小（－38.1‰±6‰）；Kohn等（1998）对甲烷渗漏区沉积物中的黄铁矿硫同位素进行分析，得出黄铁矿的硫同位素值（$\delta^{34}S$）为－41‰～－5‰；陈祈等（2007）归纳天然气水合物区黄铁矿硫同位素的变化范围为－46‰～＋2.3‰；Jørgensen等（2004）对黑海沉积物硫化物的硫同位研究发现，由于受到较高甲烷通量和硫酸盐离子供应不足的影响，黄铁矿硫同位素剖面出现了异常高值，大约为20‰；蒲晓强等（2006）对南海北部陆坡NH-1孔沉积物中自生硫化物及硫同位素研究结果表明黄铁矿硫同位素值（$\delta^{34}S$）为－20.39‰～15.1‰，且$\delta^{34}S$正异常出现在自生黄铁矿相对富集区。

铁同位素是一个比较新的稳定同位素方法，对其质量分馏机理和过程还只是停留在实验和探索阶段。近年来一些学者对低温环境下不同过程的铁同位素分馏情况进行了实验研究，这些结果初步构筑了低温环境下铁同位素分馏理论的基本

框架，为铁同位素技术的地质应用奠定了必要的理论基础。

前人的研究（Beard and Johnson，1999，2003a，2003b；Zhu et al.，2000，2001；杨耀民等，2006；李志红等，2008；李津等，2008）证实，火山岩的铁同位素组成基本不变，$\delta^{56}Fe$ 为0；碎屑沉积岩的 $\delta^{56}Fe$ 值一般为 -0.3‰ ~ +0.3‰（Beard and Johnson，2004），而富有机质黑色页岩的 $\delta^{56}Fe$ 具较大的变化范围（-2.3‰ ~ +0.7‰）（Skulan et al.，2002）；常温（22℃）平衡的水溶液条件下，Fe（Ⅱ）较 Fe（Ⅲ）的 $\delta^{56}Fe$ 可以低 3‰；风化过程导致风化产物富轻 Fe 同位素。因此，环境的氧化还原态、活度、pH 和 Fe 与配位体的亲和力等因素均可产生 Fe 同位素的分馏作用（Beard and Johnson，1999）。

杨耀民等（2006）归纳了现代海洋环境中铁同位素地球化学特征。研究表明，河流的输入（陆源碎屑等）主要影响近海或大陆架沉积物中铁的来源；海底热液流体、洋底的水岩反应、沉积物的再悬浮作用等海底反应过程是现代海水中铁的主要来源之一，热液喷发主要影响喷口附近的海水中铁含量。Fantle 等（2002）对美国西部和加拿大的几条河流中河水 Fe 同位素进行测定，得出 $\delta^{56}Fe$ 变化在 -0.87‰ ~ 0.04‰，证实河水溶解态的铁富集轻 Fe 同位素，非溶解态 Fe 没有发生同位素分馏。Berquist 等（2002）研究了亚马孙（Amazon）河水和悬浮物中 Fe 同位素组成，结果发现河水的 $\delta^{56}Fe$ 值最低可达 -2.0‰，而悬浮物中 Fe 同位素变化很小（$\delta^{56}Fe$：-0.3‰ ~ 0.3‰），接近陆地火成岩的比值。Severmann 等（2006）首次报道加利福尼亚大陆边缘 Monterey Canterey（MC）地区和 Santa Barbara（SBB）盆地的沉积物和孔隙水中的 Fe 同位素组成，结果显示沉积物中总铁（Fe_{tol}）的铁同位素分馏较少，$\delta^{56}Fe$ 值与现代海洋沉积物和河流颗粒物的 $\delta^{56}Fe$ 值基本一致［分别为（+0.04 ± 0.07）‰，（-0.01 ± 0.06）‰］，接近陆地火成岩的 Fe 同位素值；而孔隙水中溶解的 Fe^{2+} 形式的 $\delta^{56}Fe$ 具有较大的变化范围（$\delta^{56}Fe$：-3.0‰ ~ +0.4‰）。Severmann 等（2006）提出成岩作用可能是导致 Fe 同位素分馏的主要因素，铁氧化物的形成以及 Fe 的异化还原过程都可导致孔隙水的 $\delta^{56}Fe$ 值降低，而硫化物的沉淀带出铁同位素偏负的铁，导致孔隙水 $\delta^{56}Fe$ 值增高，而形成的黄铁矿的 $\delta^{56}Fe$ 值（平均含量：-0.78‰ ± 0.90‰）低于火成岩值，说明在现代海洋厌氧的沉积环境中也能形成负 $\delta^{56}Fe$ 值的黄铁矿。

1. 硫同位素分析

把硫化物单矿物和氧化亚铜按一定比例（黄铁矿：氧化亚铜为 1 : 10）研磨至 200 目左右，并混合均匀，在真空达 2.0×10^{-2} Pa 状态下加热，进行氧化反

应，反应温度为980℃，生成二氧化硫气体。在真空条件下，用冷冻法收集二氧化硫气体，并用MAT253 气体同位素质谱仪分析硫同位素组成。分析精度优于±0.2‰。硫化物参考标准为 GBW—04414、GBW—04415 硫化银标准，其 $\delta^{34}S_{V-CDT}$分别是 -0.07‰ ±0.13‰和 22.15‰ ±0.14‰。测量结果以 V - CDT 为标准，记为 $\delta^{34}S_{V-CDT}$，采用美国亚利桑那州卡杨迪亚布峡谷陨硫铁（V - CDT; Vienna Canyon Diablo Troilite）国际标准，表达方式为

$$\delta^{34}S_{V-CDT} = \frac{(^{34}S/^{32}S)_{样品} - (^{34}S/^{32}S)_{V-CDT}}{(^{34}S/^{32}S)_{V-CDT}} \times 1000‰ \tag{6-1}$$

2. 铁同位素分析

挑选出柱状沉积物中的管状黄铁矿，磨成粉末，将定量称取的黄铁矿粉末样品放入 Teflon 溶样瓶中，加入 1mL 浓 HNO_3，放置在电热板上加热至样品全部溶解，将溶解后的样品转换为盐酸介质并且确保样品中的 Fe 全部被氧化成 Fe^{3+}后，采用离子交换层析法，使 Fe 与其他元素分离（唐索寒等，2006，唐索寒和朱祥坤，2006）。

所有样品的化学处理均在国土资源部同位素地质重点实验室的超净实验室完成。实验所需的器皿和试剂均经过了严格的清洗和纯化。HCl、HNO_3 为优级纯试剂在超净室经二次亚沸蒸馏纯化得到，H_2O_2 为优级纯试剂，H_2O 经 Millipore 水纯化系统纯化，电阻为 18.2MΩ（朱祥坤等，2008a）。

Fe 同位素组成的测定在国土资源部同位素地质重点实验室引进的英国 Nu Instruments 公司的 Nu Plasma HR 型多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC - ICP - MS）上进行。该仪器在高分辨模式下可以有效地将干扰信号与样品的 Fe 信号分开，从而有效去除了$^{40}Ar^{14}N$、$^{40}Ar^{16}O$ 等多原子同质异位素对^{54}Fe 和^{56}Fe 的干扰（朱祥坤等，2008b）。化学分离后的样品溶液通过 DSN - 100 膜去溶进入等离子体炬管，进样浓度约为 5×10^{-6}，介质为 1% HNO_3 溶液。样品和标样之间分别用 10% 和 1% 的 HNO_3 清洗 3min 和 2min。Fe 同位素信号在静态模式下用 3 个法拉第杯同时接收。数据采用牛津大学 Belshaw 博士提供的基于 Unix 操作系统的控制软件进行自动采集，每组数据采集之前进行 20s 的背景测定。采用样品 - 标样交叉法（sample standard bracketing）来校正仪器的质量分馏（朱祥坤等，2008b）。Fe 同位素的分析结果用相对于国际标准物质 IRMM - 014 的万分偏差 $\varepsilon^{x}Fe$ 来表示，其中，$e^{57}Fe = [(^{57}Fe/^{54}Fe)样品/(^{57}Fe/^{54}Fe)标样 - 1.0] \times 10^4$，$e^{56}Fe = [(^{56}Fe/^{54}Fe)样品/(^{56}Fe/^{54}Fe)标样 - 1.0] \times 10^4$（朱祥坤等，2008a；李志红等，2008）。

6.3 自生黄铁矿矿物学特征

6.3.1 外形及含量特征

南海台西南海域天然气水合物沉积物岩心的碎屑矿物实体显微镜鉴定结果显示，岩心含有大量的黄铁矿颗粒，黄铁矿多为长条状、圆粒状和充填有孔虫房室的外形，其中长条状外形比较常见，长度为0.10～6.00mm，外直径大小比较均匀，集中在0.25～0.30mm，条状黄铁矿主要包括中空管状或实心棒状两种类型（图6-3）。黄铁矿的表面为褐黑色、灰黄色，中间管道壁则显示新鲜的黄铜色。不同的表面氧化程度可能影响了黄铁矿的颜色，表面接触沉积物使其容易形成氧化膜而颜色变暗，而内部则新鲜。

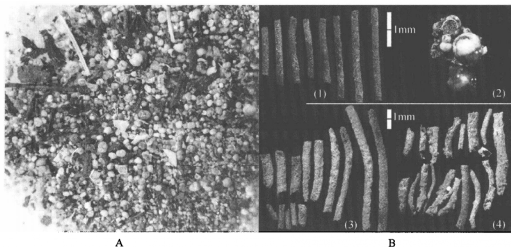


图6-3 实体显微镜下黄铁矿形貌

A. 碎屑中各种形态的黄铁矿；B. 黄铁矿的显微放大照片，其中（1）、（3）、（4）为条状黄铁矿，（2）为充填有孔虫房室的黄铁矿

黄铁矿含量分析结果见表6-1。从黄铁矿占分析碎屑的比例来看，HD4、HD85、HD86V、HD109、HD196A、HD319、GC10岩心的黄铁矿的含量较高，HD77、HD83、HD133岩心黄铁矿含量较低，而HD26、HD48、HD69、HD170、HD200岩心的黄铁矿含量极低。HD4的黄铁矿占分析碎屑总质量的比例R_a最大值为36.50%，平均值为16.78%；HD85岩心的黄铁矿含量R_a最大值为

59.72%，平均值为3.19%；HD86V岩心的黄铁矿含量 R_a 最大值为69.25%，平均值为24.65%；HD109岩心黄铁矿含量 R_a 最大值为38.39%，平均值为8.30%；HD196A岩心黄铁矿含量最大值 R_a 占分析质量的一半以上，达到50.50%，平均值为9.36%；HD319岩心黄铁矿含量 R_a 最大值为54.64%，平均值为5.10%；GC10岩心黄铁矿占分析质量的比例高达48.64%，平均值为7.10%。这些岩心的黄铁矿含量 R_a 最大值均在35%以上，占了分析碎屑部分的很大比例，在显微镜视域下可以明显观测到大量黄铁矿，不过，这些岩心均有黄铁矿含量极低的层位，甚至只有少数几颗，显示了黄铁矿含量的变化。HD77岩心，其黄铁矿占分析质量的比例 R_a 最大值为9.69%，平均值为1.81%；HD83岩心的 R_a 最大值为7.55%，平均值为1.81%；HD133岩心的 R_a 最大值为4.86%，平均值为1.12%。这几个岩心的黄铁矿含量总体来说属于较低的水平，R_a 最大值均在10%以下，显示了黄铁矿形成的程度较低。黄铁矿含量极低的HD26、HD48、HD69、HD170、HD200岩心，它们的黄铁矿含量 R_a 的最大值均在2%以下，是15条沉积物岩心中黄铁矿含量最低的，显示了这几条岩心的沉积环境不利于黄铁矿的形成。

表6-1　南海台西南海域沉积物岩心黄铁矿含量

站位	水深/m	R_a/%			R_s/%		
		最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
HD4	2232	0.002	36.50	16.78	<0.0001	0.14	0.05
HD26	2465	0.001	0.12	0.06	<0.0001	0.0008	0.0003
HD48	2778	0.0001	1.47	0.09	<0.0001	0.003	0.0002
HD69	2640	0.008	0.73	0.16	<0.0001	0.004	0.0009
HD77	3378	0.0001	9.69	1.81	<0.0001	0.08	0.01
HD83	3192	0.0002	7.55	1.81	<0.0001	0.05	0.01
HD85	3265	0.0004	59.72	3.19	<0.0001	0.54	0.04
HD86V	3150	0.001	69.25	24.65	<0.0001	0.43	0.18
HD109	3218	0.003	38.39	8.30	<0.0001	0.22	0.07
HD133	3248	0.0003	4.86	1.12	<0.0001	0.28	0.05
HD170	1616	0.001	0.68	0.09	<0.0001	0.003	0.0005
HD196A	2420	0.002	50.50	9.36	<0.0001	0.48	0.05
HD200	3426	<0.0001	1.39	0.12	<0.0001	0.11	0.006
HD319	1730	0.002	54.64	5.10	<0.0001	0.2	0.002
GC10	3008	0.003	48.64	7.10	<0.0001	0.36	0.07

注：广州海洋地质调查局实验测试所分析。R_a 为占分析碎屑的质量百分数，R_s 为占原始沉积物的质量百分数

南海台西南海域15条沉积物岩心的黄铁矿含量背景值可以通过分析其R_a含量的频率分布来确定。分析结果显示，绝大部分的黄铁矿含量分布在7.5%之下（图6-4），因此，可以推断15条沉积物岩心的黄铁矿背景值为7.5%，其他含量高于7.5%的情况属于含量偏高。以此为原则，HD4、HD85、HD86V、HD109、HD196A、HD319、GC10岩心的黄铁矿含量属于异常高的水平，H77和HD83属于稍微偏高的情况，其余岩心的黄铁矿含量在7.5%范围内，代表了南海台西南海域沉积物岩心的背景值。

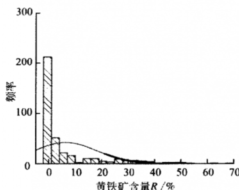


图6-4 南海台西南海域沉积岩心黄铁矿R_a含量频率分布

南海台西南海域沉积物岩心中的黄铁矿含量在沉积序列上具有不同的变化趋势（图6-5）。在黄铁矿含量异常高的岩心中，HD4在200cm以上的层位未见黄铁矿，仅在200cm之下才开始出现黄铁矿，并自400cm开始明显增长，500cm以下至岩心的底部，为该岩心黄铁矿含量最高的层位，含量均在20%以上；HD85岩心总体黄铁矿含量不高，但在160cm处发生突变，含量高达60%，之后在沉积物深部的黄铁矿均保持在较低的水平；HD86V岩心在0～150cm层位黄铁矿含量极低，小于1%，自150cm之后，含量逐渐增加，并在岩心底部达到最大值69%；HD109岩心0～170cm层位的黄铁矿含量小于1%，170cm以下层位的黄铁矿含量较高，是该岩心富含黄铁矿的层位，其中210～330cm为黄铁矿含量最高的层位，高达38%，其余的深部地层的黄铁矿含量高低交替变化；HD196A岩心自390cm开始，黄铁矿逐渐增加，在500cm处达到最高值50.5%，之后又逐渐下降，但总体来说该岩心390cm之下为黄铁矿富集层位；HD319岩心的黄铁矿含量显示了随深度增加而增长的趋势，在岩心的700cm之下，黄铁矿含量突然增加，含量在25%以上，是该岩心黄铁矿富集层位；GC10岩心也表现了相似的趋势，在岩心深部的黄铁矿含量较高，其中在600～800cm层位最为富集。总的看来，黄铁矿含量异常高的岩心，它们的黄铁矿富集层位主要在沉积物的深部，表明沉积物深部相对还原的环境，有利于黄铁矿的形成和富集。黄铁矿含量稍偏高的HD77和HD83岩心，它们的变化也比较明显，HD77岩心主要在表层50～70cm以及底层665cm附近的含量较高，其余层位的黄铁矿含量均在1%以下；HD83岩心在

260～280cm 和底部660～707cm 的含量稍高，其余层位的黄铁矿含量极低。代表台西南海域沉积物黄铁矿背景值的 HD26、HD48、HD69、HD170 以及 HD200 岩心，在整个沉积剖面上黄铁矿含量变化不大，均在 5% 以下，显示了极低的黄铁矿含量。

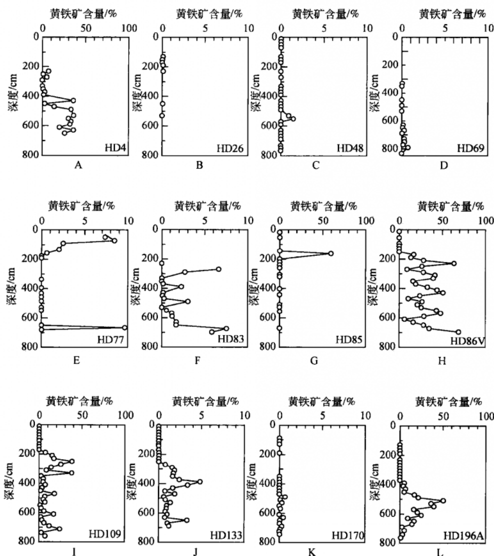


图 6-5　黄铁矿含量变化剖面

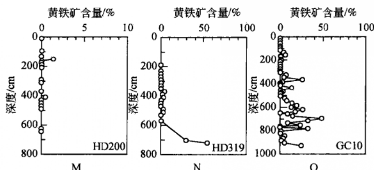


图 6-5 黄铁矿含量变化剖面（续）

6.3.2 矿物形貌特征

1. 微形貌特征

针对粒径大于 0.15mm 的条状黄铁矿，磨制成光薄片，以观察自生黄铁矿的微形貌特征。偏反光显微镜下观察显示，各种形态的条状黄铁矿主要由无数的草莓状黄铁矿集合体构成（图 6-6 和彩图 XⅢ）。草莓状黄铁矿又可分为单莓粒体和聚莓球丛。单莓粒体由无数的黄铁矿球粒紧密堆积而成，主要呈球状（图 6-7）、椭球状，每个球粒的直径大小往往不均一（一般为 10 ~ 20μm），排列较杂

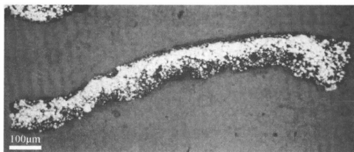


图 6-6 由无数微小莓球集合体组成的条状黄铁矿

乱（球形或椭球形无序紧密堆积），颗粒间空隙大小不等，有时可以见到等大球粒极紧密的堆积现象，但不普遍；聚莓球丛由大量大小不等的单莓粒体近似紧密或不规则堆积构成（图 6-8）。沉积物柱状样研究结果表明，采集于不同层位的自生黄铁矿集合体与晶体形态差异并不大。

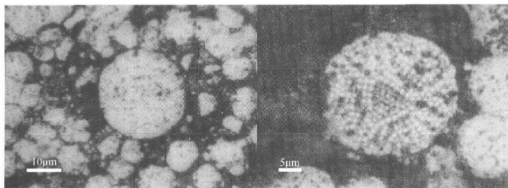


图 6-7　呈球状的黄铁矿单莓粒体

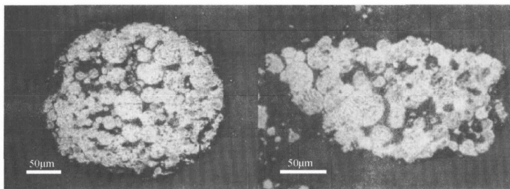


图 6-8　由大量单莓粒体构成的黄铁矿聚莓球丛

有孔虫房室充填的黄铁矿的形貌基本上与条状黄铁矿一样。经扫描电子显微镜放大观察发现，有孔虫房室主要充填了大量的莓球状黄铁矿，莓球状黄铁矿又由更小的黄铁矿自形微晶组成，微晶形态主要为八面体、立方八面体，它们的直径一般小于 1μm，大小相对比较均匀（图 6-9）。相对于富氧底层水条件下的沉积环境，厌氧水体下伏沉积物中形成的黄铁矿颗粒平均粒径较小而且比较均匀（Wilkin et al.，1996）。因此，这些有孔虫中充填的黄铁矿是在厌氧环境下形成的，反映了当时的厌氧环境。

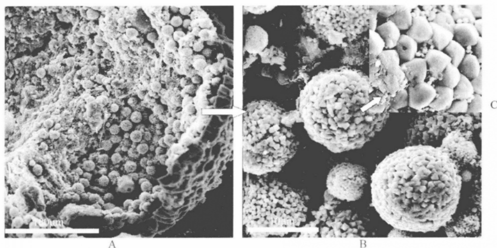


图6-9 有孔虫房室中充填的黄铁矿

A. 由无数莓球状黄铁矿充填的有孔虫房室；B. 黄铁矿莓球颗粒近照，由无数微晶构成；C. 黄铁矿莓球粒微晶，呈八面体

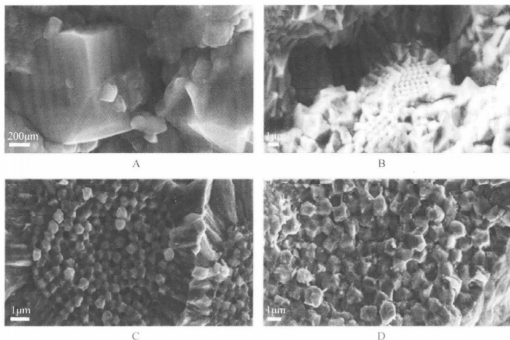


图6-10 草莓状黄铁矿微晶形貌和排列方式

A. 黄铁矿截角立方体微晶；B. 有序排列的草莓状黄铁矿；C. 有序排列的不规则微晶，具次生加大边；D. 无序不规则微晶颗粒

条状和充填有孔虫房室的自生黄铁矿的微形貌观察表明，黄铁矿的最小组成单元为各种形态微晶，微晶形态主要为八面体、立方体、截角立方体和五角十二面体等，微晶大小从几十到几百纳米，且同一草莓状黄铁矿，微粒大小相对比较均匀（图6-10B，C；图6-11；彩图XIV）。另外还有部分草莓状黄铁矿微晶上面附有更小的亚微晶颗粒和胶结物，由于颗粒太小，无法辨别其形态（图6-10A，D；图6-11；彩图XIV6，7）。微晶通过紧密堆积，组成了单莓粒体。虽然微晶粒径存在差别，但组成同一莓粒的微晶却是均一的，并且排列非常紧密和有序，微晶粒径越大，则排列越有序，也越紧密。单莓粒体经过无规则的排列聚合，形成较大的组成单元聚莓球丛。通过这一系列微小单元的组合，最后形成各种形态的自生黄铁矿。

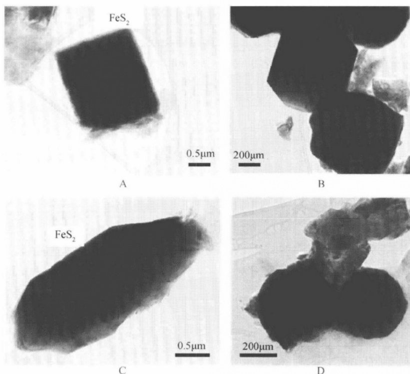


图6-11 条带状黄铁矿中黄铁矿的各种微晶形貌

TEM 照片，样品号：GC10-19b

南海台西南海域自生黄铁矿的晶粒常出现次生加大边缘部分，放射状排列，形成增生环带（图6-10C），中心核部与边缘存在明显不同的微结构。这可能是



生长过程中铁、硫组分得到源源不断的补充，使得黄铁矿晶粒继续生长，反映了黄铁矿在不同的沉积阶段下持续生长的情况。

2. 形貌分类

黄铁矿作为海洋环境中广泛分布的自生矿物，它的特征形态早已引起学者的注意，对于这些特征形态的成因及其环境指示意义还没有一致的结论，需待进一步探讨。台西南盆地样品中自生管状黄铁矿主要由草莓状黄铁矿、自生八面体黄铁矿以及胶结黄铁矿组成（图 6-12）。草莓状黄铁矿由无数的微晶无序、半有序或有序地紧密堆积而成，而且莓球状黄铁矿的微晶有大小形状一致的，也存在大小不同、形状不规则的，部分还存在亚微晶和胶结物。图 6-12D 为草莓状黄铁矿连体，左边为一形状不规则的微晶半有序的排列，右边是由球粒状的微晶和亚微晶以及胶结物组成的。另外，在同一根条带状黄铁矿中还有大小形态都不规则的微晶无序地堆积成草莓状黄铁矿。Chen 等（2006）报道了南海冷泉碳酸盐岩中黄铁矿为立方体的自形晶或由类立方体微晶组成的草莓状黄铁矿；陆红锋等（2007）发现台西南盆地中草莓状黄铁矿是由八面体微晶组成的，推断该黄铁矿是经胶黄铁矿演变而来的，故保留了胶黄铁矿的形态。以上说明黄铁矿的形态变化较大，多处可见草莓状黄铁矿与自生八面体或五角十二面体共存的现象。

天然形成的黄铁矿晶体主要单形是立方体、五角十二面体和八面体，通过这 3 组主要晶面的不同组合形成一系列不同的晶体形态。根据共价键晶体表面自由能的计算模型——共价键模型计算的黄铁矿立方体和八面体晶面的自由能分别为 $3155 erg/cm^2$ 和 $4733 erg/cm^2$（$1 erg = 10^{-7} J$），因此，天然产出的黄铁矿应大量出现立方体及其聚形。但是，现代海底自生黄铁矿与这一理论推导的平衡形态有较大差别，主要是八面体和以八面体为主的聚形（陈丽蓉，2008）。这是因为海洋沉积环境下，黄铁矿多为等轴硫铁矿转变而成，其前身等轴硫铁矿与磁铁矿等结构，形态以八面体最常见，故黄铁矿的八面体形态可能是等轴硫铁矿的假象。前人在湖相沉积物中也观察到黄铁矿莓球由微晶组成的现象，这表明黄铁矿经历了胶黄铁矿（Fe_3S_4）阶段转变（Wilkin and Barnes，1996，1997；Wignall et al.，2005），并在沉积物厌氧环境下形成（Wilkin et al.，1997）。在 0K 的实验温度下，黄铁矿各种形貌的自由能为截角立方体 < 立方体 < 截角八面体 < 八面体 < 截角十二面体 < 五角十二面体 < 十二面体，且它们的自由能会随着温度和表面被吸附水浓度的改变而改变（Barnard and Russo，2009）。因此，各草莓状黄铁矿微晶不同，说明了各莓球在早期成岩过程中环境不同，管状黄铁矿在形成过程中局部

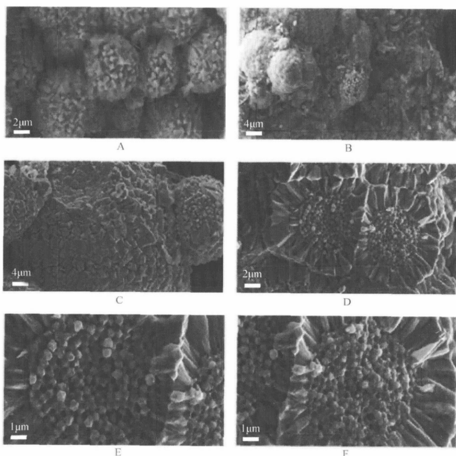


图6-12　管状黄铁矿中草莓状黄铁矿扫描电镜照片

A. 由无数八面体无序紧密堆积而成的草莓状黄铁矿（样品号：GC10-15b）；B. 草莓状黄铁矿（样品号：GC10-16b）；C. 聚草莓状黄铁矿，微晶大小不等且无序（样品号：GC10-14b）；D. 草莓状黄铁矿具有次生加大边，TEM 证明是白铁矿（样品号：GC10-19b）；E. D 图的左边的放大图，由无数不规则的微晶部分有序地排列；F. D 图左边的放大图，由无数的球粒状微晶和亚微晶组成

不均一。

在草莓状黄铁矿最初聚集过程中，各微晶通过相互碰撞进行重排，以便表面能量最小化。一般情况下，沉积物中草莓状黄铁矿从水柱或沉积物孔隙水中直接沉淀（如 Raiswell and Berner，1985），因此有足够的空间让微晶自由旋转到理想

的位置。在自我组织过程中有两个基本的因素：①微晶间表面自由能减少；②整个草莓球表面自由能达到最小化。这两个因素通过最紧密堆积、立方体紧密堆积和二十面体的堆积的形式使微晶聚集。草莓状黄铁矿中微晶的自我组织通过以下步骤形成：①相似大小和形状的成核作用；②微粒的自由旋转以达到单个微晶和整个球体表面能都最小，形成球体形状；③为了使颗粒间自由能最小化而使微晶再次旋转而形成正常的结构。无序结构的形成是一种还未达到能量最小化的中间态（Ohfuji et al.，2005；Wilkin and Barnes，1997），说明草莓球的微晶形态与总体的地质背景没有太大关系，只决定于局部的微环境。初凤友等（1995）的研究也得出莓球状黄铁矿的大量出现代表一种富氧水体和局部还原微环境的存在，指示有较强的上升流活动和不同水体的混合作用。黄铁矿的最终形成决定于微环境，而其富集条件则为总体地质背景。

另外，很多草莓状黄铁矿外面包裹着一层厚度为几微米的外壳，呈放射状，沿草莓球外面生长（图6-12D，E，F）。这种二次后期生长现象应该是在管状黄铁矿成岩压实之前形成的（陆红锋等，2007）。另外还发现，有些外壳的表面还有一层透明的薄膜包裹着，因此这种又称填充型草莓状黄铁矿（Wilkin and Arthur，2001）。

管状黄铁矿中有多种黄铁矿形貌产出（彩图XIV），在沉积物浅部，草莓状黄铁矿主要是表面由无数细小的八面体无序地紧密堆积成莓球状（图6-12A）。随着深度的增加，草莓状黄铁矿排列变得紧密，且具有明显的呈放射状的外壳层，具有外壳的草莓状黄铁矿以五角十二面体的集合体形式有序地堆积在一起（图6-13E）。随着深度的继续增加，草莓状黄铁矿出现了明显的圈层构造：最外层是胶结状黄铁矿，疏松易碎，显示明显的未搬运痕迹（图6-13F）；中间大部分是致密层，以五角十二面体集合体形式堆积或夹杂一些自形晶，内部是中空的管道，管壁由草莓状黄铁矿聚形组成，聚形表面由八面体组成（图6-12A和图6-13A）。

经扫描电镜观察，在管状黄铁矿横向上，从内到外分为2~3个圈层，内部是单个的莓球状，大小均一，直径约为40μm，其外部由八面体组成（图6-10B）；中间致密层由聚莓球成五角十二面体紧密堆积，每个莓粒的直径大小往往不均一（一般为10~20μm），排列较杂乱（球形或椭球形无序紧密堆积），颗粒间空隙大小不等，有时可以见到等大球体极紧密的堆积现象，但不普遍（图6-10B）；外部是疏松的黄铁矿（图6-13E），有些缺失此层。不管是内层还是中间层，草莓状黄铁矿都有后期生长边，有些是单个八面体黄铁矿晶体紧密堆积而成的外壳（图6-12A和图6-10B），而有些成放射状，且外面似有一层薄膜包裹着（图6-12D，E，F）。这种草莓状黄铁矿与周围的黄铁矿不同，说明它们的形成条

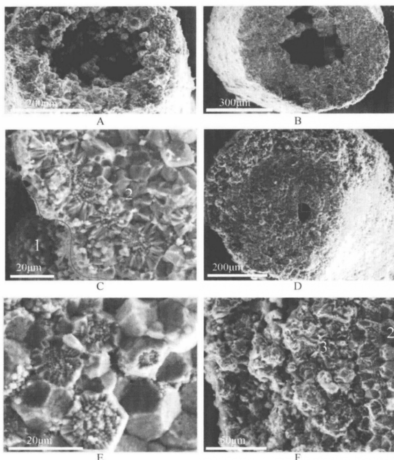


图 6-13　管状黄铁矿的横截面扫描电镜图片

A. 矿化程度较小的管状黄铁矿横断面，可见中间的草莓状黄铁矿（×500）；B. 矿化程度中等的管状黄铁矿横断面，中空的面积有所减少，仅在中间见到少量草莓状黄铁矿（×300）；C. 从图片的左下到右上分为1和2两个区域，分别是草莓状黄铁矿、向日葵状黄铁矿和自形晶黄铁矿，自形晶黄铁矿内部的小晶粒清晰可见（×3000），从B图放大；D. 矿化程度较大的管状黄铁矿横断面，中空面积很小，没有草莓状黄铁矿（×400）；E. 管状黄铁矿内部的向日葵状黄铁矿和自形晶黄铁矿及自形晶黄铁矿表面正在生长的黄铁矿，自形晶黄铁矿内部的小晶粒清晰可见（×5000），从D图放大；F. 管状黄铁矿外部致密胶结的黄铁矿，分为2和3两个区域，分别是自形晶黄铁矿和致密胶结黄铁矿（×1600），从D图放大。样品号：GC10-28b

件与周围的不同（图6-14）；这种莓球状黄铁矿的紧密堆积呈五角十二面体（图6-13E），微晶多呈聚形晶出现，形态为八面体、立方八面体或沿八面体发育成片

状，亦可见到五角十二面体、立方体等单形，直径一般小于 1μm。不同晶形的莓粒在莓球中的排列方式有所不同，常见有以下方式。

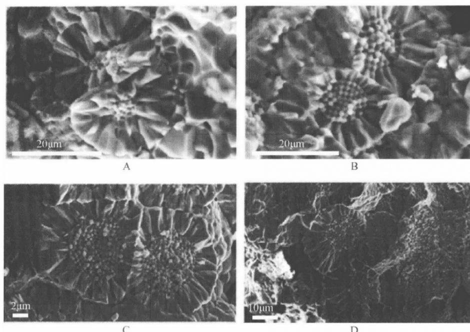


图 6-14 具有次生生长边的草莓状黄铁矿扫描电镜图

A、B. 直径较小的草莓状黄铁矿，微晶形状为球状，且排列有序（样品号：GC10-28b）；C、D. 直径较大的草莓状黄铁矿，且位于管状的表面部分，微晶形状不规则，从无序到部分有序排列（样品号：GC10-19b）

（1）外部由八面体微晶组成的莓球，直径为 3～25μm。虽然不同莓球间八面体微晶的粒径存在差别，但组成同一莓球的八面体却是均一的，而且其内部是由大小相等、排列有序的球形组成的，八面体只是草莓球形成之后堆积上去的（图 6-10B）。

（2）外部由次生加大边（发射状）组成的莓球，外部加大边为长方体，放射状排列，形成二次生长边，整体外形呈现五角十二面体形状（图 6-13E，图 6-15），中心核部（一般被认为是同生的或早期成岩组分）微晶形状差异较大，主要有大小等同、排列规则的球形（图 6-15A），亚微粒、无序紧密堆积的球体（图 6-15B）和立方体、截角立方体微粒无序组成的椭球体（图 6-15B）。莓球体在后期随着铁、硫组分得到源源不断的补充，微晶间的孔隙被不具明显晶棱、晶面的新生黄铁矿（胶黄铁矿）所充填。由此推断早期形成的黄铁矿小球粒从微

球从经过连续生长变为自形单晶颗粒的过程，可能是由充填作用、聚集－重结晶作用和组成物质的有效供给等不同的机制所导致的（Sawlowicz，1993；王登红和Sawlowicz，1994）。在此发育过程中，不断增大的黄铁矿微晶从中心向球粒外层扩展，具有晶形不断规则化、粒径大小均一化以及排列有序化的自发趋势（图6-15D），最后可能形成自形晶体。

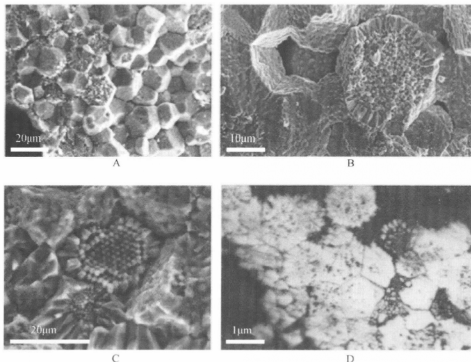


图6-15　管状黄铁矿中五角十二面体的草莓状黄铁矿

A、B和D. 相邻的草莓状黄铁矿，是以五角十二面体堆积的；A和B为扫描电镜图，D为反射光显微镜照片；C. 微晶排列成一个五角形（A样品号和C样品号为GC10-28b；B样品号为GC10-19b；D样品号为GC10-25b）

3. 管状黄铁矿结构缺陷

矿物的结构缺陷是指矿物晶体结构中质点排列的某种不规则性或不完整性，又称晶格缺陷，表现为晶体结构中局部范围内，质点的排布偏离周期性重复的空间格子规律而出现错乱的现象。常见的晶体缺陷有点缺陷、线缺陷和面缺陷三种。晶体缺陷有的是在晶体生长过程中，由于温度、压力、介质组分浓度等变化

而引起的，有的是晶体形成后产生的。

黄铁矿属于等轴晶系，空间群为 Pa3，c_0 = 5.417Å，通常呈立方体、五角十二面体，有时呈现八面体。它的同质异构体白铁矿是正交晶系，空间群是 Pmnn，a_0 = 3.38Å，b_0 = 4.44Å，c_0 = 5.39Å，主要呈板状，有时呈矛头状，通常以结核状和皮壳状产出。自然界中白铁矿分布远比黄铁矿要少，并且不形成大量的聚积，它是 FeS_2 的不稳定变体，高于350°C 即转变为黄铁矿（罗谷风，1993）。而且，黄铁矿经常具有特殊的结构特点如穿插双晶，与白铁矿交互和过渡生长在一起等（Bonev et al.，1985；Donnay et al.，1977）。一些学者对黄铁矿与白铁矿的结构关系进行了探讨。Brostigen 和 Kjekshus（1970）建议假设黄铁矿向白铁矿转变时通过 S-S 键的再定位。黄铁矿（001）和白铁矿（101）面具有相同的原子排列。但黄铁矿与白铁矿外延交互或过渡生长时，这两种晶体一般通过如下方式结合在一起：（001）黄铁矿平行于（101）白铁矿，（100）黄铁矿平行于（010）白铁矿（Brock and Slater，1978；Gait and Dumka，1986）。同样的解释 Fleet（1970）和 Dodony 等（1996）都曾报道。

黄铁矿一般会具有垂直于［001］① 轴的缺陷，一般通过高分辨率透射电子显微镜可以在［100］和［110］方向观察到这种缺陷。台西南海域沉积物中黄铁矿在高分辨率透射电子显微镜中也观察到（001）面的缺陷，如图 6-16 和彩图 XV 所示。草莓球体和次生加大边 EDS 成分确认都是 FeS_2（图 6-16D），因此，黄铁矿球粒存在的缺陷是白铁矿，白铁矿的（101）平行于黄铁矿的（001），白铁矿的（010）方向平行于黄铁矿的（100），相似的结构在热液黄铁矿球粒中也观察到（Dodony et al.，1996），且白铁矿通常呈皮壳状产出。因此，我们认为黄铁矿的面缺陷是白铁矿薄层，它是平行于黄铁矿（100）生长白铁矿，且由于白铁矿（101）晶轴与黄铁矿的不等长而限制其生长（Zhang et al.，2010a）。

Dodony 等（1996）认为黄铁矿缺陷是白铁矿向黄铁矿生长或转换的结果。根据 Murowchick（1992）的研究结果，如果黄铁矿的形成是从白铁矿中转变过来的，那么就可以从光片上看出，这种黄铁矿具有各向异性，并且包含一些空隙而形成特征的衍射，有些相对于白铁矿母体来说还具有两个晶体方向，因此，Dodony 等（1996）认为黄铁矿球粒是热液沉积的产物，并且具有白铁矿薄层的生长缺陷。

前人的研究认为白铁矿形成于酸性（pH < 5）、低温（T < 240℃）且存在

① 中括号表示晶轴，小括号代表晶面。

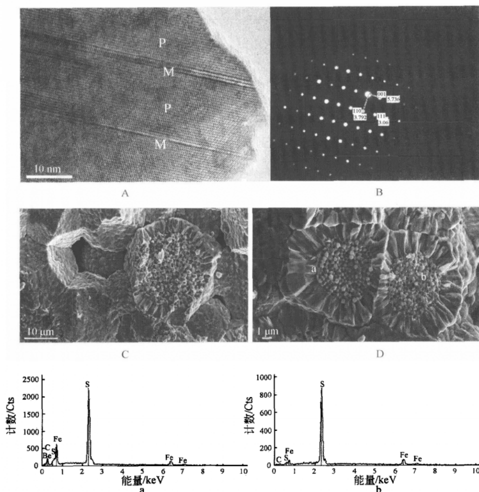


图 6-16　草莓状黄铁矿 SEM 图片及其相应的 EDS 图谱和 HRTEM 及其衍射花样图

A、B. 黄铁矿的面缺陷图及其相应的衍射花样，结果显示黄铁矿的（001）晶面生长着白铁矿的（101）晶面，即草莓状黄铁矿的外部生长着白铁矿的薄层；C、D. 草莓状黄铁矿的 SEM 图，显示了草莓状球粒及其外部的生长边；a 和 b. 图 D 的两个圆圈的 EDS 图，结果显示两点的成分都是 FeS_2；图 A 中 P 代表黄铁矿层，M 代表白铁矿层

H_2S_2O 的条件下（Murowchick and Barnes，1986）。在黄铁矿成核过程中容易形成白铁矿，导致晶体缺陷倾向于集中在晶体好的黄铁矿。在垂直于黄铁矿纤维方向，可以观察到黄铁矿纤维的末端都存在白铁矿的薄层，说明白铁矿沿着黄

铁矿生长最快的方向出现。本书中所出现的白铁矿包围在草莓状黄铁矿外面的情况，说明了黄铁矿形成过程中，外部环境条件的改变。甲烷的厌氧氧化和硫酸盐的还原反应可以增加环境的碱度，根据 Valentine 等（2000）的假设，AMO 反应可以分解为以下几个反应：$2CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 4H_2$，且所生成的醋酸和氢气都被硫酸根离子消耗，即 $SO_4^{2-} + 4H_2 \longrightarrow S^{2-} + 4H_2O$ 和 $SO_4^{2-} + CH_3COOH \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^-$。如果形成黄铁矿的过程减慢或终止的话，环境流体的 pH 就会降低，这样就会形成草莓状黄铁矿及其外层的白铁矿（Zhang et al.，2010a）。

6.3.3 成分特征

为了确定南海台西南海域沉积物中黄铁矿的成分特征，分别对 HD196A、GC10 岩心的黄铁矿进行了电子探针成分分析、能谱分析和 X 射线衍射分析。HD196A 岩心沉积物的扫描电镜－X 射线能谱仪分析图谱显示了 S、Fe 元素的峰形，为典型的黄铁矿的能谱图特征（图 6-17），GC10 的 X 射线衍射结果显示碎屑中主要为黄铁矿（图 6-18）。这两个图谱进一步证实了实体显微镜下的碎屑矿物鉴定结果。

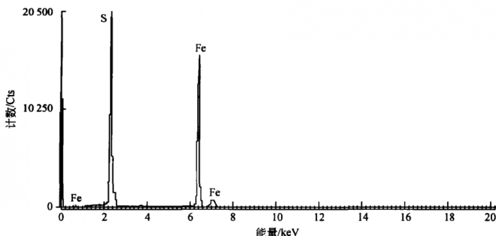


图 6-17 HD196A 黄铁矿能谱图

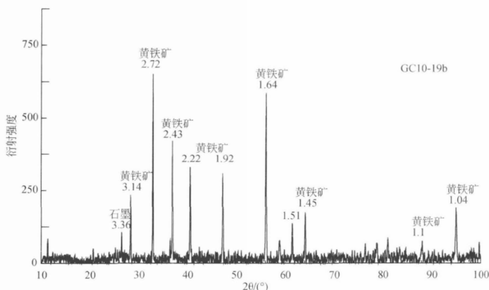


图 6-18　GC10 岩心黄铁矿碎屑 X 射线衍射图谱

HD196A 和 GC10 站位黄铁矿电子探针成分分析结果显示（表 6-2），自生黄铁矿的主要化学成分是 S 和 Fe，其中 HD196A 的 S 和 Fe 平均含量分别为 51.690% 和 44.627%，GC10 的分别为 53.231% 和 45.807%，两个站位的黄铁矿中 S 和 Fe 的含量非常接近。另外还含 Co、Ni、As、Se、Cu、Pb、Zn、Ag、Au 等微量元素和杂质，微量元素组分的总和介于 0.15% ~0.728%。其中 Co 在所有测试样品中均有出现，这是因为 Co 具有更强的亲硫性。黄铁矿主元素硫、铁含量标准理论值分别为 53.45%、46.55%。HD196A 和 GC10 站位黄铁矿按 Fe/(Fe+S)×100% 和 S/(Fe+S)×100% 换算后的 Fe、S 值与理论值相比，自生黄铁矿的 Fe 值大多低于理论值，S 值大多高于理论值，并且样品中 S/Fe 值为 1.914 ~2.157，平均为 2.018 ~2.025，这都显示了多硫亏铁特征。一般来说，热液成因黄铁矿亏硫，沉积成因黄铁矿多硫或接近理论值（蒙义峰等，2002），因此，南海台西南海域沉积物中的黄铁矿主要为沉积成因。

在不同层位上，黄铁矿的化学成分未反映出明显的规律性，仅在不同生长单元上存在一定的差异。草莓状黄铁矿具有相对较高的 Fe、S 含量，平均达 44.99% 和 51.89%，元素总量平均为 97.05%，颗粒的中间和边缘的成分变化不明显；次生加大边胶状黄铁矿的 Fe、S 含量较低，分别为 44.31% 和 50.95%，总量平均仅为 95.41%，与理想值差异较大；而管状黄铁矿的纵向不同部位也存

表 6-2 自生黄铁矿电子探针成分分析结果(质量分数) (单位:%)

站位,样品号	形态特征	Fe	S	Co	Ni	As	Se	Pb	Cu	Sb	Zn	总计	S/Fe
HD196A,37(2) -01	孔道口内环	43.831	53.227	0.055	0	0	0.005	0	0	0	0.002	97.120	2.115
HD196A,37(2) -02	孔道口外环	44.079	51.204	0.072	0.01	0	0	0.03	0.001	0	0	95.396	2.023
HD196A,37(2) -03	孔道口边缘	45.483	50.397	0.085	0.023	0.11	0	0	0.004	0.008	0.053	96.163	1.930
HD196A,37(3) -01	次生加大中心	45.990	50.907	0.079	0.011	0	0.082	0	0	0	0.019	97.090	1.928
HD196A,37(3) -02	增生环带边缘	44.705	51.993	0.085	0	0	0.01	0	0	0	0	96.793	2.026
HD196A,37(3) -03	增生环带边缘	45.073	51.099	0.069	0.012	0	0	0	0.02	0	0	96.273	1.975
HD196A,38(1) -01	孔道口内环	44.830	51.371	0.059	0	0	0	0.089	0	0	0	96.349	1.996
HD196A,38(1) -02	孔道口外环	43.320	48.535	0.069	0.013	0	0.01	0.015	0.012	0.022	0	91.996	1.951
HD196A,38(2) -01	单体草莓中心	45.845	52.813	0.082	0	0.073	0.006	0	0	0	0.015	98.834	2.006
HD196A,38(2) -02	单体草莓边部	44.026	51.588	0.117	0.014	0.022	0.009	0.075	0.016	0.01	0.02	95.897	2.041
HD196A,38(2) -03	单体草莓边部	44.056	52.589	0.065	0.05	0	0.025	0	0	0	0	96.785	2.079
HD196A,40(1) -01	单体草莓中心	43.616	52.002	0.096	0	0	0.004	0	0	0.029	0	95.747	2.077
HD196A,40(1) -02	单体草莓中心	45.510	52.947	0.092	0	0.001	0	0.004	0.016	0.022	0.019	98.611	2.026
HD196A,40(1) -03	单体草莓边部	45.478	52.886	0.125	0	0.026	0.019	0	0.019	0.003	0	98.556	2.025
HD196A,40(2) -01	聚莓球从边部	43.567	52.106	0.073	0	0.023	0.004	0	0	0.012	0.055	95.840	2.083
HD196A,40(2) -02	聚莓球从边部	45.067	52.252	0.073	0	0	0	0	0.01	0.029	0.013	97.444	2.019
HD196A,42(1) -01	管状前端	43.959	51.818	0.050	0	0.068	0	0	0.022	0	0.037	95.954	2.053
HD196A,42(1) -02	管状中部	43.146	51.172	0.099	0	0.143	0	0	0	0.004	0	94.564	2.066
HD196A,42(1) -03	管状中部	43.447	52.078	0.096	0.01	0.29	0	0.063	0.006	0.007	0	95.997	2.088

续表

站位,样品号	形态特征	Fe	S	Co	Ni	As	Se	Pb	Cu	Sb	Zn	总计	S/Fe
HD196A,42(1)-04	管状末端	43.573	51.882	0.076	0	0.052	0	0	0.01	0	0.019	95.612	2.074
HD196A,42(3)-01	单体草莓边部	45.293	51.208	0.063	0	0	0.011	0.026	0	0.048	0.019	96.668	1.969
HD196A,42(3)-02	单体草莓中心	45.549	51.011	0.085	0	0	0.015	0	0	0.012	0.015	96.687	1.951
HD196A,42(3)-03	单体草莓边部	45.416	50.548	0.071	0	0	0	0.06	0.02	0.04	0.048	96.203	1.939
HD196A,48(1)-01	聚莓球丛中心	45.589	52.864	0.133	0	0	0.008	0	0	0	0.001	98.595	2.020
HD196A,48(1)-02	粗粒半自形	44.842	51.968	0.096	0.006	0.066	0.004	0.022	0	0	0	97.004	2.019
HD196A,48(1)-03	聚莓球丛边部	45.022	51.464	0.125	0	0.051	0.017	0	0	0	0	96.691	1.991
平均含量		44.627	51.690	0.084	0.006	0.036	0.009	0.015	0.006	0.010	0.013	96.495	2.018

站位,样品号	形态特征	Fe	S	Co	Ni	As	Ag	Cd	Zn	Sn	Sb	Cu	Au	总计	S/Fe
GC10,550-560	孔道中	45.373	52.957	0.133	0	0.062	0	0.047	0	0	0	0	0.106	98.678	2.033
	草莓微粒晶体边缘	44.661	52.403	0.101	0.011	0.08	0	0.015	0.007	0	0.011	0	0	97.289	2.044
	孔道边	46.486	53.526	0.074	0.012	0.079	0	0	0.017	0	0	0.029	0	100.223	2.006
	草莓球微粒	44.966	55.684	0.091	0.003	0.085	0	0	0	0.015	0.04	0.022	0	100.906	2.157
	孔道边	46.325	52.142	0.102	0	0.012	0.024	0	0.009	0	0.005	0.006	0.115	98.740	1.960
	孔道中	45.680	53.558	0.103	0.005	0.116	0.029	0	0	0.036	0	0	0	99.527	2.042
GC10,680-690	草莓球的中间	44.956	54.075	0.101	0	0.013	0.006	0	0.004	0.033	0	0.027	0	99.215	2.095
	孔道边	45.553	56.107	0.086	0.012	0.052	0.011	0	0	0	0.036	0.018	0	101.875	2.145
	孔道中	45.493	53.366	0.171	0	0.149	0	0	0	0	0.005	0	0	99.184	2.043

续表

站位,样品号	形态特征	Fe	S	Co	Ni	As	Ag	Cd	Zn	Sn	Sb	Cu	Au	总计	S/Fe
GC10,700－710	孔道中	45.968	53.66	0.110	0.001	0.099	0.007	0.027	0	0.014	0.008	0.016	0	99.910	2.033
	孔道边	45.351	54.689	0.086	0	0	0.019	0	0	0	0.012	0.033	0	100.190	2.100
	草莓球微粒	45.917	55.824	0.087	0	0.049	0.007	0	0.052	0	0.029	0.029	0.097	102.091	2.118
	自形晶	45.687	53.207	0.101	0.002	0.09	0.02	0	0.046	0.017	0	0.049	0.018	99.237	2.028
	自形晶的边	46.523	52.601	0.098	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0.057	99.319	1.969
GC10,740－750	孔道边	45.200	51.554	0.131	0	0.13	0.024	0.027	0	0	0	0	0	97.066	1.987
	孔道中	47.352	52.035	0.124	0	0.217	0.018	0	0	0.043	0.021	0	0.305	100.115	1.914
	孔道边自形晶颗粒	46.435	51.893	0.148	0	0.318	0.017	0	0.044	0	0	0.002	0	98.857	1.946
	孔道边自形晶颗粒	46.582	52.671	0.087	0	0.33	0	0.008	0.009	0	0	0	0	99.687	1.969
	孔道中草莓球微粒	45.906	50.808	0.152	0	0.229	0.046	0.065	0.065	0.053	0.029	0	0	97.353	1.928
	孔道边	45.727	51.859	0.112	0	0.059	0.033	0.045	0	0.025	0.005	0	0	97.865	1.975
平均值		45.807	53.231	0.110	0.002	0.108	0.013	0.012	0.015	0.012	0.010	0.012	0.035	99.366	2.025

注:中山大学测试中心分析

在差异，从孔道口内环至边缘，S 含量逐渐减少，Fe 含量逐渐增加，不过在管状黄铁矿的前端和末端之间无明显规律变化。此外，黄铁矿的主要伴生元素 As 在条状黄铁矿中的含量相对较高，而 Co、Ni 元素含量由内环向外缘有逐渐增加的趋势。

在条带状黄铁矿中还含有石英、硅酸盐等碎屑矿物和碳酸盐、硫酸盐等自生矿物（图 6-19，见彩图Ⅵ；图 6-20），在草莓状黄铁矿的表面还附有大量的丝状

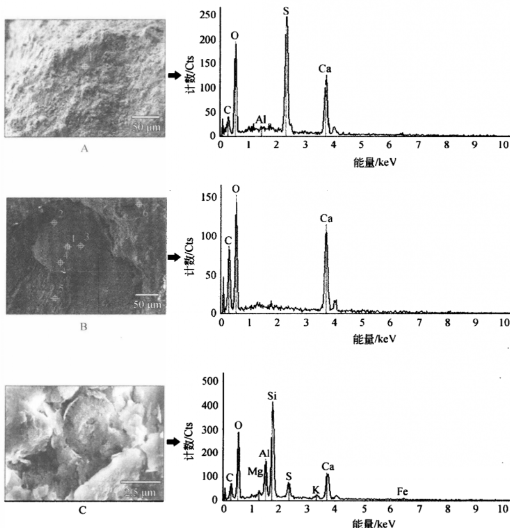


图 6-19 与黄铁矿共生的其他矿物扫描电镜图及能谱

A. 树枝状石膏；B. 碳酸盐的生物壳体；C. 碳酸盐和硅酸盐的微生物遗体



和絮状物。自生碳酸盐矿物主要以生物壳或者生物遗体的形式存在（图6-19B，C），还有柱状文石，显示了典型的自生特征（图6-20B）。研究表明，束状、针状文石的形成与沉积环境中的细菌作用有关（Druckman，1981；Roberts et al.，1990），本书中束状文石的形成可能与甲烷的细菌氧化过程有关。硫酸盐矿物主要是石膏，呈放射状散布在黄铁矿的表面（图6-19A），类似情况，谢蕾等（2010）也发现了很多。石膏沉淀需要有富含 SO_4^{2-} 离子的上覆海水或沉积物间隙水以及源源不断供给的 Ca^{2+}。通常海水中富含 SO_4^{2-}，而 Ca^{2+} 则可由生物钙质壳体或下伏天然气水合物形成过程中排出的 Ca^{2+} 提供。天然气水合物沉积背景下出现的自生石膏主要因为孔隙水中含有较高的 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 离子浓度积，微地球化学沉积环境导致 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 过饱和沉淀形成。

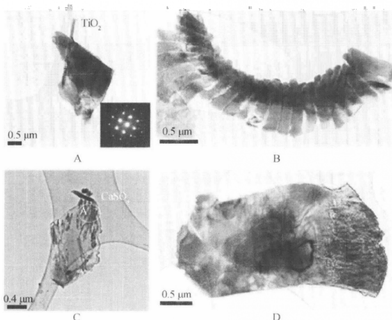


图6-20　与管状黄铁矿共生的其他矿物（HRTEM）

A. 二氧化钛；B、D. 碳酸盐矿物；C. 石膏（样品号：GC10-19b）

6.4　自生黄铁矿中的石墨

前寒武纪沉积物地层中，变质作用促使有机物质的石墨化，这种石墨可以作为指示古老沉积盆地的标志之一。石墨达到一定的有序度/结晶度后，后期的变质作用不能使它返回，石墨的这种特性使它成为沉积物的指示剂，同时它还可以

作为矿物的地质温度计（Luque et al.，1998），指示早期的古老陆壳沉积物碳循环中生物作用（Dimroth，1981；Schidlowski，1995；Dissanayake et al.，2000）。

石墨是元素碳的同素异形体之一，其晶体结构为三方或六方晶系，常见有2H和3R两种多型（图6-21）。由于石墨是二维层结构，形态常见片状或鳞片状，其集合体形态多样。石墨化程度（μ）是石墨结构完整程度的一个衡量指标。石墨化程度与变质作用程度之间是正相关关系，如义乌石墨矿，其与原岩类型、碳的原始物质的种类有关。另外，菱面体多型含量（Rh%），也是衡量石墨晶体结构完整程度的一个重要指标。石墨菱面体多型含量与石墨化程度有着极显著的负相关关系，即随着石墨化程度加大，石墨的菱面体多型含量逐渐减少，反之亦然；同理，菱面体多型含量与d_{002}（nm）之间存在极显著的正相关关系（茆德俊等，1994）。

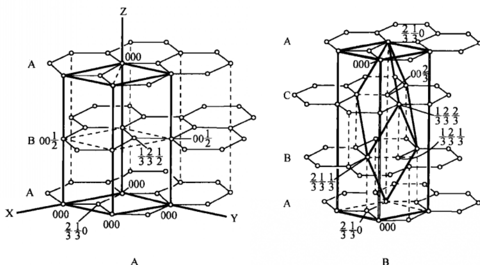


图6-21 石墨晶体结构及多型示意图（Reynolds，1968）

A. 六方晶格及2H多型；B. 三方晶格及3R多型

石墨一般出现在变质矿床中，是由富含有机质或碳质的沉积岩经区域或者接触变质作用而成。自然界中石墨的产出可以分为两类：一类是由沉积物中有机碳变质而原地沉淀，一般呈分散的石墨薄层产出，即为原生石墨；另一类是从含C-H-O饱和流体中沉淀，晚于原岩形成的后生石墨，一般呈脉状产出（Luque et al.，1998）。含碳物质在变质（又称石墨化）过程中经过一系列的结构和组成的变化，才能形成完全有序的石墨。

自然界常出现一种天然纳米碳管，它是石墨的一种形态。冯有利等（2004）在新疆苏吉泉花岗岩所含团块状石墨中发现天然准纳米针状石墨；冯有利和于立竟（2007）在新疆苏吉泉石墨矿床中发现了纳米石墨锥。Rantitsch 等（2004）在阿尔卑斯东部的杂砂岩带里发现纳米级的石墨；Jaszczak 等（2007）在碱性花岗岩中发现了微米和纳米级的石墨锥和石墨管等。本书通过场发射扫描电镜（FESEM）和高分辨率透射电镜对南海台西南海域沉积物中的自生黄铁矿进行矿物学观测时，首次在黄铁矿晶体内部发现了纳米级石墨碳和似纳米石墨碳管。

6.4.1 纳米石墨碳高分辨率透射电镜特征

用高分辨率透射电镜观测草莓状黄铁矿样品，在其中发现一种纳米级的石墨碳（图6-22，见彩图Ⅶ）。从其电子衍射花样图（SAED）上较弱的衍射斑点可知（图6-22E），这些石墨的结晶程度应很低。此外，从图6-22E还可以看出，除了明显的石墨衍射环外，还存在几个明显的衍射点，这可能是黄铁矿产生的衍

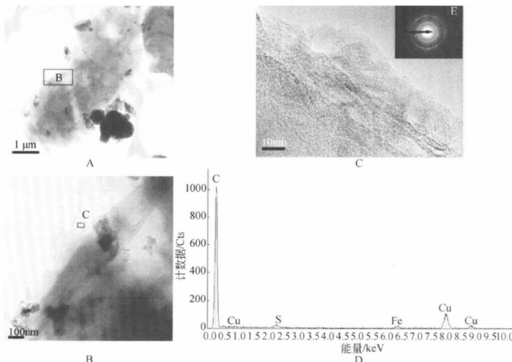


图6-22 纳米级石墨碳的透射电镜照片及其选区电子衍射图和能谱图

A. 纳米级石墨碳的透射电镜照片；B. A图中B选区局部放大图；C. B图中C选区局部放大图；D. 选区能谱图；E. 电子衍射花样（样品号：GC10-16b）

射点。该区的EDS图谱（图6-22D）显示，除了明显的C特征峰外，还可见较小的Cu，S，Fe特征峰，其中Cu来自于铜网，S、Fe是样品中的黄铁矿的两个元素，这也说明了石墨碳与黄铁矿的密切共生关系。

从高分辨率透射电镜照片可见，石墨碳呈环状结构［如图6-23（见彩图Ⅷ）A，B，C，E以及彩图XIV所示］、纳米板状结构（图6-23D，E）和锥形结构（图6-23F）。其中，环状结构直径为10～20nm；在部分环状结构中，有些呈多边形（图6-23A），晶格条纹间距为0.34nm；竖排的有序层状结构（图6-23D）一般由2～10层石墨碳组成，最大的直径高达20nm，晶格条纹间距为0.36nm；锥形状结构为中空，长为58.19nm，底部最宽为8.71nm，由4层石墨碳组成，

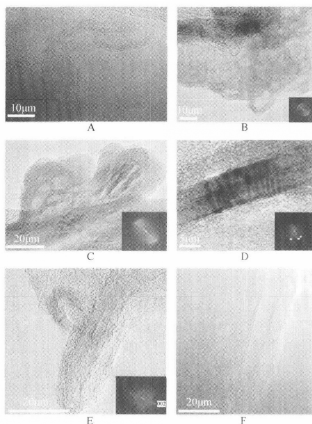


图6-23　纳米级石墨碳的高分辨率透射电镜照片

A. 纳米石墨板，具环状结构；B. 纳米级的石墨碳；C. 生长扭曲的纳米级的石墨碳管；D. 纳米级的石墨碳的管壁；E. 纳米石墨化碳管；F. 纳米级石墨锥（A，D，E，F样品号为GC10-16b；B，C样品号为GC10-19b）

晶面条纹间距为0.33nm。这种石墨锥的微结构与碳纳米管十分相似，都仅由共轴的圆柱形石墨层构成，但石墨锥中的石墨层由内到外直径逐渐增大，构成锥形结构，因而不同于碳纳米管石墨层所具有的等长特征。值得注意的是，前人所报道的微纳米尺寸锥形石墨碳与本书研究的结果在结构上较为相似，同样是由圆锥形的石墨层（套）构成（冯有利等，2007）。

根据各自的选区电子衍射花样图或傅里叶变换（FFT）图，其衍射指标和面网间距数值列于表6-3，考虑到人为的测量误差，大多数显示的晶面为（002），d_{002}为0.330~0.370nm，一般排列规则的多层石墨晶面条纹间距略大，而不规则无序的晶面条纹间距较小，个别样品显示（020）晶面。另外，样品中的多处纳米石墨是在纳米碳管的基础上生长起来的，但是却不具有像纳米碳管的中空部分，纳米石墨形态弯曲，弯曲的角度从60°~110°不等，管壁常被扭曲（图6-23B，C）。

表6-3　纳米石墨的分类及其衍射指标和面网间距与2H标准石墨对照表

类型	晶面（hkl）	测量值/（d/nm）	标准值/（d/nm）
锥形	002	0.330	0.3348
多壁纳米石墨	002	0.355	—
	002	0.356	—
	002	0.354	—
	002	0.360	—
	002	0.349	—
	002	0.356	—
弯曲的小圆	002	0.360	—
像油条一样的环形	002	0.356	—
有角度的弯曲	002	0.340	—
	002	0.370	—
	002	0.360	—
	002	0.360	—
	002	0.340	—
	002	0.338	—
	002	0.352	—
	002	0.334	—
	002	0.340	—
缺陷异常	020	0.216	0.2127
弯曲的小手指	020	0.210	—
非晶包围着的晶体	020	0.240	—

6.4.2 石墨形成条件

天然产出的纳米石墨前人也有报道。Gogotsi 等（2002）报道了在玻璃质碳中发现石墨锥；Jaszczak 等（2003）首次报道了自然界中发现的最大的石墨锥集合，最高可达到40μm，并认为它形成于变质流体；Jaszczak 等（2007）报道在碱性花岗岩中发现了微米级和纳米级的石墨锥和石墨管，并认为可能来自热液流体的冷却沉淀；Rantitsch 等（2004）在阿尔卑斯东部的杂砂岩带里发现纳米级的石墨（图6-24A，C），并认为含碳物质石墨化是在碰撞过程后期的平流热传递引起的。前人的研究表明，从流体中沉淀的石墨在空间上经常与富有机质的变质沉积物共生，而且其 $\delta^{13}C$ 较低，说明成熟有机质降解产生的气体是流体中碳的来源之一（Pasteris et al.，1999）。相对于脉状、大规模、高结晶度的流体沉淀石墨，本书所研究的分散、小规模、低结晶度的流体沉淀石墨较为少见。碳在流体中以一种可溶的组分（如 CO_3^{2-}，CO_2）或者在碳质超临界流体中以一种或多种形式（如 CO_2，CH_4，CO）迁移（Althaus et al.，1995；Fyfe，1997），当温度、压力或者流体成分改变时，流体过饱和而使碳沉淀下来（Frost，1979；Holloway，1984）。在富含 C－H－O 饱和流体迁移沉淀的过程中通常存在以下化学反应过程：$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2C + 2H_2O$，此反应条件为温度 400～500°C，压力1～2kb（Luque et al.，2009）。而在合成实验中，现今比较成熟的工业化生产方法是化学气相沉淀法，该方法主要原理是气化含碳物质，使其在饱和的气相中沉淀纳米石墨。在这个过程中常会用铁、铜、钴等金属催化剂（Lee et al.，2002）。因此，不管自然形成还是实验合成，要形成纳米级的石墨，都应该在气化的条件下进行。

新生代期间，由于构造运动和板块活动，南海形成了不同类型的大陆边缘和沉积盆地。南海平均水深1000m 以上，海底温度0～4℃，满足天然气水合物形成的温压条件。在南海北部陆坡区东部为聚合边缘，沿俯冲带发育有叠瓦状逆掩推覆构造和洋壳增生楔。俯冲带、断裂带成为深部热裂解气和热流体形成并向浅部运移产生天然气水合物有利的热力学环境和运行通道（张光学等，2002）。在渐新世以来，南海台西南盆地沉积速率快，沉积厚度大，发育许多大中型沉积盆地，最大沉积厚度超过10 000m（王宏斌等，2003）。该区域沉积物有机质含量高，孔隙度大，造就了形成天然气水合物的良好的赋存条件和物质条件，同时也为纳米石墨碳的形成提供了丰富的物源和形成条件。在南海台西南盆地沉积物中，大量的有机质发生沉淀，在沉积物底部，有机质的厌氧氧化和硫酸盐的细菌

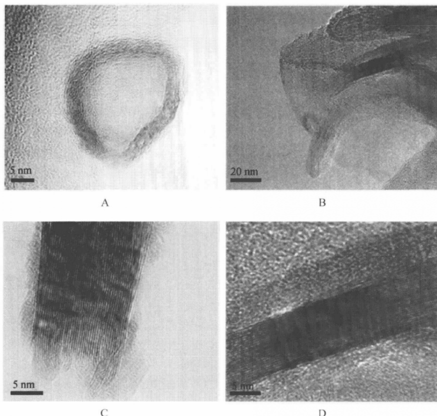


图6-24　纳米石墨的（002）晶格纹
A、C引自 Rantitsch et al.，2004；B、D为本书研究结果

还原作用形成大量的 HS^-，最后形成黄铁矿；而沉积物顶空气中 CH_4 的含量与黄铁矿含量具有相关性，因此，沉积物中甲烷的厌氧氧化和硫酸盐的细菌还原也为黄铁矿的形成提供了硫源。而在含碳质如此丰富的沉积物中，不管是有机质的变质作用，还是从气体中直接反应沉淀，都有可能形成石墨。根据邬黛黛（2008）对GC10 柱状沉积物中有机地球化学研究表明，该处的有机质成熟度非常高。在这种较高的变质条件下，形成的石墨应该结晶度高。但本书研究表明，南海黄铁矿中石墨碳为低结晶度的纳米级物质，与草莓状黄铁矿伴生在一起。石墨化程度不会随后期作用而退化，因此，它的形成更可能是底层甲烷流在向上排溢过程中，在已生成的纳米级草莓状黄铁矿微晶的催化作用下甲烷不完全氧化的结果。

一般情况，纳米微晶的大小由原始液体相的黏性控制（Boenik，1990），原

始流体不同的化学组成直接影响了纳米微粒的生长速率。在低黏性流体中，大的纳米微粒生长较慢，而在高黏性流体中，小的纳米微粒生长更快（Boenik，1990）。透射电镜图片中显示很多纳米石墨是一种无序的排列，而且在其生长的过程中，石墨层都受到了环境的影响，呈现出扭曲的现象，表明这种纳米石墨碳是在快速生长的过程中形成的。

南海台西南海域样品中纳米石墨碳、似纳米碳管及纳米锥管与草莓状黄铁矿共生（图 6-23），表明这种单质碳可能指示一种含有气相甲烷的流体存在。在甲烷水合物的沉积物中，向上排溢的甲烷流与可溶的硫化物在黄铁矿的表面相互作用。黄铁矿是一种良好的半导体材料，它可以在甲烷氧化为碳的过程中充当催化剂，促使周围环境中的氧化剂气体在黄铁矿表面与甲烷进行电子交换，从而导致石墨碳和似纳米碳管的形成以及周围局部环境 pH 的稍稍降低，为表面白铁矿层的形成创造条件（图 6-25）。

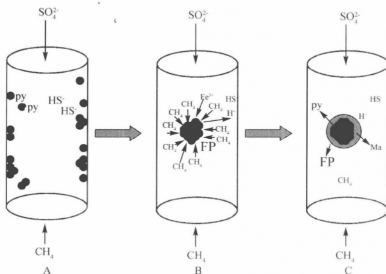


图 6-25　管状黄铁矿中草莓状黄铁矿的形成过程示意图

py：黄铁矿；FP：草莓状黄铁矿；Ma：白铁矿

6.4.3　地质意义

大陆边缘海环境中，沉积物含有大量的有机质。作为有机质或含碳物质变质沉淀的产物，天然石墨碳也通常形成于一种厌氧还原的沉积环境。含碳物质的变质作用（石墨化）和含 C－H－O 流体的沉淀作用则被认为是岩石中石墨形成的

两个主要过程（Luque et al., 2009）。前人研究表明，从大量流体中沉淀出的石墨通常产生于高温环境中，且结晶度普遍较高（Luque et al., 1998；Luque and Rodas, 1999；Pasteris, 1999）；而从少量流体中沉淀出的石墨结晶度相对较低，一般与热液石英脉型金矿床或韧性剪切带有关（Mastalerz et al., 1995；Pasteris and Chou, 1998）。由此可见，石墨结构的有序度与变质程度、形成温度成正相关关系。在南海沉积物柱状样中，有机质含量较高，平均为0.81%，与布莱克海台天然气水合物区部分站位沉积物岩心的有机碳含量相似（Paull and Matsumoto, 2000），且临近站位的沉积物中有机质演化成熟度较高（邬黛黛，2008），碳同位素 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 −13.94‰ ~ +0.97‰，明显小于正常海相碳酸盐的比值，可能是受沉积物中潜在的甲烷活动的地球化学过程的影响（陆红锋等，2007）。因此，在含C气体、S和Fe活性离子供应充足的边缘海低温还原沉积环境中，有利于黄铁矿和纳米级石墨碳的形成。

导致含碳流体中石墨达到饱和的机理包括化学变化与体系中成分的改变，而温度则被认为是控制石墨从流体中沉淀的主要因素（Luque et al., 1998；Pasteris, 1999）。由此推断，南海沉积物样品中纳米级石墨碳的形成可能与孔隙水中含 CH_4-CO_2 过饱和流体的压力、温度的降低及其化学成分的变化密切相关，且纳米级的草莓状黄铁矿微晶也起了重要的催化作用。而纳米级的似石墨碳管、石墨碳与草莓状黄铁矿紧密伴生的现象表明沉积物中存在较大通量的甲烷气体。

沉积物样品中所包含的几种纳米级石墨碳可能与不同的有机质有关。前人曾报道在天然石墨和低级变质岩所包含的有机碎屑物中发现类似的石墨碳微粒（Oberlin, 1989；Rantitsch et al., 2004）。Diessel 和 Offler（1975）认为该石墨碳微粒为过渡态物质；Rantitsch 等（2004）则将这种所谓的“碳质中间相”描述为含碳基质中小面化纳米晶体。Luque 等（1998, 1999, 2009）对产出于不同环境、不同成因的石墨矿进行了讨论，并总结出含C−H−O流体在饱和状态下由于冷却或减压等因素而导致石墨矿发生沉淀，且表明石墨在常温下也能形成，而不仅是高温高压条件下的产物（Luque et al., 2009）。综合考虑天然形成与实验条件下合成的石墨（如碳纳米管），我们不难发现：这种纳米级石墨碳的存在可能指示南海天然气水合物区的富甲烷流体在沿浅部沉积物孔隙向上运移（喷溢）过程中，由于温度、压力等物理、化学条件发生改变，以纳米级的草莓状黄铁矿为电子转移中间站，最终氧化为单质碳。因此，这种纳米石墨碳的发现说明了黄铁矿早于或部分早于纳米石墨碳形成，而草莓状黄铁矿外面的白铁矿层则在石墨碳形成后才形成的。本书纳米石墨碳的发现为深部甲烷气体存在提供了直接证据，指示海底富甲烷环境的存在（Zhang et al., 2011）。同时，低温环境中纳米级石墨碳的发现对常温条件下石墨的人工合成和工业生产具有借鉴意义。

6.5 同位素特征

6.5.1 硫、铁同位素分馏机理

1. 硫同位素分馏机理

为了解析沉积物中黄铁矿硫同位素数据的含义，首先要理解控制硫同位素分馏的因素：一是硫酸盐无机还原为硫化物的过程；二是生物作用引起的硫酸盐异化还原形成有机硫、硫化物及挥发性含硫气体的过程。这两个过程产生的 H_2S 亏损^{34}S，剩余硫酸盐富集^{34}S。其中无机硫酸盐还原过程可以产生22‰的硫同位素分馏（Harrison and Thode，1958），实验证实细菌的硫酸盐还原最大可产生46‰的硫同位素分馏（Kaplan and Rittenberg，1964）。而现代海洋沉积物和静海（euxinic）水体中的硫化物表现出更大的^{34}S亏损，沉积硫化物的 $\delta^{34}S$ 值比海水硫酸盐低45‰～70‰（Canfield and Thamdrup，1994）。有证据表明，通过单阶段的细菌硫酸盐还原作用能够造成沉积物深处孔隙水中硫化物的^{34}S极度亏损（72‰）（Wortmann et al.，2001），但是仅仅靠细菌硫酸盐还原作用无法解释现代海洋环境中如此严重的硫同位素亏损。现代海洋沉积物中硫化物$^{34}S/^{32}S$高达45‰～70‰的亏损被认为是在细菌硫酸盐还原产生的分馏基础上又叠加了硫的中间产物（S^0、$S_2O_2^{3-}$ 和 SO_2^{3-}）的歧化作用分馏（7‰～11‰）的结果（Canfield and Thamdrup，1994；Habicht et al.，1998；Habicht and Canfield，2001）。硫酸盐的细菌还原形成硫化物时，其硫同位素分馏的大小与硫酸盐的还原速率有关，较高的硫酸盐还原速率导致硫同位素分馏较少（Habicht and Canfield，1997，2001；Canfield，2001），因此，硫酸盐细菌还原所产生分馏的程度与硫酸盐的还原速率成反比（Habicht and Canfield，1997）。在硫酸盐较低的浓度下（1 mmol/L 左右）硫酸盐的还原速率由硫的供给控制；当有机碳的含量控制着硫酸盐的还原反应时，较高的沉积速率使有机碳更容易发生降解，从而导致更高的硫酸盐还原速率（Berner，1978；Goldhaber and Kaplan，1975）。因此，硫同位素分馏与沉积速率之间也存在一定程度的反相相关关系。此外，硫酸盐还原反应中硫同位素分馏程度还取决于不同类型硫酸盐还原细菌的参与、不同类型和浓度的有机基底（电子供体）、pH 和温度等因素（Canfield，2001；Habicht et al，2002）。

其次，硫同位素的分馏还受控于系统的开放和封闭程度。这一系统主要包括



反应物硫酸盐（Maynard，1980；Goldhaber，2003）和反应产物硫化氢（Jørgensen，1979）。对于硫酸盐，其开放程度是指上覆的海水水体对硫酸盐反应消耗的补充程度，可以用硫酸盐扩散速率与硫酸盐还原速率之间的对比来衡量（Calvert et al.，1996）。系统处于开放状态时，硫酸盐的供应是充足的，硫酸盐还原细菌会优先选择^{32}S，产生硫化物的硫同位素值（$\delta^{34}S$）为负值，而且反应产物硫化氢主要以扩散作用的形式而丢失。当系统处于封闭状态时，其硫酸盐的供应不足，反应后残余的硫酸盐可能会多次被利用，产生的硫化物往往具有较正的$\delta^{34}S$，有些甚至是很大的正值，这时生成的硫化氢快速转化为黄铁矿固定在沉积物中。事实上，一般的正常浅海沉积物中硫酸盐系统往往以开放为主（Raiswell，1982；初凤友等，1994；Calvert et al.，1996；Bttcher and Lepland，2000；Jørgensen et al.，2004）。因此，根据Jørgensen（1979）的模型分析表明，系统处于完全开放的情况下，由于含有重硫同位素（^{34}S）的硫化氢优先向上扩散，硫化氢的硫同位素分馏程度随沉积物深度的增加而呈逐渐增加的趋势，即硫化氢的硫同位素值有随深度逐渐降低的趋势，而黄铁矿硫同位素组成（$\delta^{34}S$）增加幅度很少；当系统处于封闭状态时，即生成的硫化氢不能向外扩散，因此硫同位素分馏程度几乎保持恒定（刘晨晖，2008）。

2. 铁同位素分馏机理

虽然对于自然界中各类地质体和生物的铁同位素的组成及其分馏控制因素还没有形成一致的观点，但一些学者对现有的研究进展进行了归纳（Anbar，2004；Beard and Johnson，2004；Johnson et al.，2004；Dauphas and Rouxel，2006；Johnson and Beard，2006；Anbar and Rouxel，2007；Johnson et al.，2008）。关于铁同位素分馏大致有两种观点：一种观点认为铁同位素的分馏是一种生物地球化学的过程（Johnson et al.，2004；Johnson and Beard，2006；Johnson et al.，2008）；而另一种观点认为非生物的无机过程同样可以造成铁同位素的分馏（Dauphas and Rouxel，2006；Anbar and Rouxel，2007）。

1）生物参加的有机过程

Fe是人体和其他生物一种重要的营养元素，它普遍参与生物化学和代谢过程。相对于C、H、O、S等稳定同位素来说，Fe的各个同位素的质量差异要小的多。因此，Beard and Johnson（1999）认为，铁同位素分馏可能主要由生物细胞膜的过滤、酶的催化等生物过程导致的。

细菌的异化还原：Beard and Johnson（1999）将细菌接种到不同培养液中的六方针铁矿上，然后分别收集经细菌还原后的Fe（Ⅱ）和培养液中的六方针铁

矿进行铁同位素分析对比。结果发现，经细菌还原后得到溶液中的 Fe（Ⅱ）的 δ^{56}Fe 值要比六方针铁矿的铁同位素值（δ^{56}Fe）约低 1.3‰；Beard 等（2003a）又以赤铁矿为基质，做了类似的试验，结果显示溶液中 Fe（Ⅱ）的铁同位素值（δ^{56}Fe）比赤铁矿的铁同位素值（δ^{56}Fe）约低 1.3‰，他们认为配位键的不同是造成 Fe（Ⅲ）和 Fe（Ⅱ）分馏的主要因素；Icopini 等（2004）研究了异化还原针铁矿过程中铁同位素分馏，认为分馏实验虽然有生物参与，但吸附作用（非生物过程）是导致铁同位素分馏的主要原因；Johnson 和 Beard（2005）在 22℃下分别使用不同的细菌进行六方针铁矿的异化还原来研究铁同位素分馏，发现分馏的大小与还原速率以及矿物的形成速率有关。虽然试验在不同基质和细菌条件下进行，产生的铁同位素分馏程度（1.2‰～3.3‰）和作者的解释也不尽相同，但它们的分馏趋势是一致的——生成物富集铁的轻同位素（李津等，2008）。

生物的氧化过程：Croal 等（2004）研究了常温下 $pH=7$ 的光养细菌在无氧环境下将 Fe（Ⅱ）直接氧化为六方针铁矿的铁同位素分馏，结果发现六方针铁矿的 δ^{56}Fe 比 Fe（Ⅱ）$_{aq}$高 1.5‰；Balci 等（2006）研究了在微生物作用、$pH<3$ 的实验条件下，把 Fe（Ⅱ）$_{aq}$氧化为 Fe（Ⅲ）$_{aq}$过程产生的铁同位素分馏，结果发现 Fe（Ⅱ）$_{aq}$的 δ^{56}Fe 随时间的变化非常符合瑞利分馏模型。李津等（2008）认为铁的生物异化氧化过程，铁只是作为电子供体，在生物体外为生物的新陈代谢提供电子，并没有进入生物体内。因此，铁的生物异化氧化作用与化学氧化作用并没有本质区别。

2）非生物的无机过程

无机反应过程可能会使 Fe 同位素发生分馏，主要包括离子交换柱的分离过程、沉淀和溶解过程、高温和低温过程、氧化还原反应过程等。

离子交换柱的分离过程：Anbar 等（2000）做了 Fe（Ⅲ）的氯络合物在空载离子交换柱上的分馏试验，结果表明早期淋滤出来的溶液富^{56}Fe（$\delta^{56}Fe>0$），而晚期淋滤出来的溶液贫^{56}Fe（$\delta^{56}Fe<0$），具体变化范围为（δ^{56}Fe）为 $-3.4‰\sim+3.6‰$，证明在没有细菌参与的条件下，尤其是在存在瑞利分馏的环境下，无机反应过程（分离或吸附过程）很有可能会导致 Fe 同位素的分馏。

矿物的溶解沉积：溶解和沉淀是一对相反的过程，如果反应达到平衡的话，那么溶液和矿物之间的分馏是一致的。表 6-4 列举了分馏试验中沉淀和溶解过程。结果表明沉积试验中，生成物富集轻同位素；在生物和有机配位体存在情况下，溶解过程生成物富集轻同位素，反之却没有同位素分馏。这说明在溶解和沉淀这两个过程中至少有一个没有达到平衡（李津等，2008）。

表 6-4 沉淀和溶解过程中的 Fe 同位素分馏（李津等，2008）

矿物	温度/℃	反应	$\delta^{56}Fe_{a-b}$/‰	参考文献
赤铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	98	沉淀	0.1±0.20(平衡)	Skulan 等(2002)
赤铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	98	沉淀	-1.32(动力)	Skulan 等(2002)
Fe 氧化物/氢氧化物-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	室温	沉淀	接近0(平衡)	Balci 等(2006)
菱铁矿($FeCO_3$)-Fe(Ⅱ)$_{aq}$	20	沉淀	-0.48(平衡)	Wiesli 等(2004)
菱铁矿($FeCO_3$)-Fe(Ⅱ)$_{aq}$	22	沉淀	0	Johnson 等(2005)
$Ca_{0.15}Fe_{0.85}CO_3$-Fe(Ⅱ)$_{aq}$	22	沉淀	-0.9	Johnson 等(2005)
FeS-Fe(Ⅱ)$_{aq}$	2、10、40	沉淀	-0.85 ~ -0.34(动力)	Butler 等(2005)
赤铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	常温	溶解	0	Skulan 等(2002)
磁铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$/-Fe(Ⅱ)$_{aq}$	常温	溶解	0	Johnson 等(2002)
针铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	常温	溶解	0	Wiederhold 等(2006)
角闪石-Fe$_{aq}$	20~25	溶解(有机酸)	0.25~1.22	Brantley 等(2001, 2004)
针铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	20~25	溶解(有机酸)	0	Brantley 等(2004)
角闪石-Fe$_{aq}$	20~25	溶解(芽孢杆菌)	0.56	Brantley 等(2004)
针铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	20~25	溶解(芽孢杆菌)	1.44	Brantley 等(2004)
针铁矿-Fe(Ⅲ)$_{aq}$	常温	溶解(草酸)	0~1.2	Wiederhold 等(2006)

高温和低温过程：在常温（约 20℃）条件下，Zhu 等（2002）的实验证实，即使溶液中相互平衡的物种的化学结合键能十分相近，它们之间也会产生明显的同位素分馏；Zhu 等（2002）对地幔橄榄岩包体中橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、角闪石的 Fe 同位素进行分析，结果表明在高达 1000℃温度条件下，仍存在明显的 Fe 同位素分馏。Dauphas 等（2004）做了液体中方铁矿蒸发试验，结果发现了方铁矿中铁同位素的变化，表明蒸发过程能使铁同位素产生分馏。

氧化-还原反应过程：氧化还原条件的变化可以引起元素化合价、配位数的变化，从而导致晶格中原子之间键能的改变。这一过程可以引起过渡族金属元素的同位素分馏（蒋少涌，2003）。Bullen 等（2001）研究证实，低温溶液中与生

物活动无关的氧化还原过程可以造成大的 Fe 同位素分馏。

6.5.2 硫同位素特征

黄铁矿中硫同位素结果见表 6-5。HD196A 柱状沉积物中黄铁矿 $\delta^{34}S_{CDT}$的变化范围不大，为 -48.4‰ ~ -27‰，平均为 -42.18‰。根据黄铁矿硫同位素的分布（图 6-26），可分为两个层位：在 500cm 以上层位（层位Ⅰ），硫同位素变化不大，数值比较稳定，平均为 -46.3‰，而在 500cm 以下层位（层位Ⅱ），变化幅度较大，并在 540cm 达到最大值 -27‰，之后快速减少再增大。假设大陆架底层海水溶解硫酸盐的 $\delta^{34}S_{CDT}$数值为 19‰（Sweeney and Kaplan，1980），那么，相应产生的同位素分馏为 46‰~67.4‰。

在层位Ⅰ，硫同位素分馏特别大，平均达到了 65.3‰，反映了黄铁矿是在细菌作用下，硫酸盐供应充足的开放环境中形成的（Jørgensen，1979）。对层位Ⅰ黄铁矿的含量及同位素与有机质的相关性进行分析，发现有机碳与黄铁矿的含量有一定的正相关性，而沉积物顶空气中甲烷含量很少，与黄铁矿的含量无相关性。因此，在层位Ⅰ中影响黄铁矿含量的主要是有机碳的数量（陆红锋等，2006）。同时有机碳与黄铁矿硫同位素具有一定的正相关性（图 6-26A，B），反映了随着有机碳含量的增加，硫酸盐还原速率加快，硫同位素分馏趋向减弱，导致 $\delta^{34}S$ 值增加。以上说明在层位Ⅰ有机碳对黄铁矿的形成具有较大的影响。该站位黄铁矿含量与有机质的变化趋势一致，且在 500cm 以上，黄铁矿、有机质和甲烷含量相对较低。黄铁矿硫同位素分馏受控于有机质的降解，较低的降解速率导致较低的硫酸盐还原速率，细菌的硫酸盐还原过程中硫同位素的分馏就达到最大，可能还叠加硫的中间产物的歧化作用分馏，造就了该站位 500cm 以上较大的硫同位素分馏。而 500~774cm 为该站位硫酸盐还原 - 甲烷厌氧氧化带，是甲烷和硫酸盐互相消耗的前缘（陆红锋等，2007），

在层位Ⅱ，即 500cm 以下的层位，$\delta^{34}S$ 值先增大后降低再增大，在 530~540cm 处，$\delta^{34}S$ 值达到最大，有机碳也在此处达到最大值，而硫酸根离子浓度已开始逐渐降低（图 6-26），黄铁矿的形成速率大于硫酸根离子的还原速率，因此，黄铁矿含量在此达到了最大，而缓慢的硫酸盐的还原速度导致硫同位素也相继达到最大。之后，甲烷的供应导致硫酸盐的还原速率的加快，硫同位素的分馏减少，硫同位素（$\delta^{34}S$）值增加。因此，在硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化界面以上，CH_4 参与 AMO，使得硫酸根离子消耗较快，硫酸盐的还原速率加快，黄铁矿硫同位素的分馏就减少，$\delta^{34}S$ 值就增加。因此，在 530~540cm 处，$\delta^{34}S$ 值达到最大，

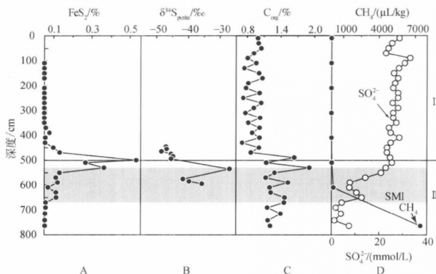


图6-26 HD196A 岩心黄铁矿硫同位素与黄铁矿、有机质、甲烷和硫酸盐含量剖面对比
A. 黄铁矿含量变化曲线（陆红锋等，2007）；B. 黄铁矿硫同位素；C. 有机质含量变化曲线；D. 硫酸盐、甲烷含量变化曲线

这可能还与上层丰富的有机质厌氧氧化和底层上溢的甲烷流有关，之后，由于甲烷的供应，所以，最后 $\delta^{34}S$ 值又出现上升趋势。因此，HD196A 柱状沉积物中黄铁矿是在硫酸盐供应充足的开放环境里形成的，硫同位素的异常可以用来反映 CH_4 流的存在。

GC10 柱状沉积物中黄铁矿的 $\delta^{34}S_{CDT}$ 为 −36.7‰ ~ −5.7‰，平均为 −17.56‰（表6-5），相应的硫同位素总分馏为24.7‰ ~ 55.7‰。除了310 ~ 320cm 层位样品黄铁矿硫同位素为 −36.7‰外，其他的都大于 −20‰。因此，本站位样品较 HD196A 站位，总体分馏程度要少。硫同位素在三个不同的层位变化（图6-27）。

层位Ⅰ：即310 ~ 320cm 层位样品中硫同位素相对海水硫酸盐的硫同位素分馏达55.7‰，系统处于相对开放的环境，黄铁矿在缓慢的有机质厌氧氧化和硫酸盐还原产生强烈亏损 ^{34}S 的 H_2S 环境下形成。细菌参与的硫酸盐还原最大可产生46‰的硫同位素分馏（Kaplan and Rittenberg，1964）。因此，310 ~ 320cm 层位硫同位素的分馏可能还叠加了硫化合物的歧化反应或者同位素平衡的动力分馏效应，从而达到更高的分馏程度。较低的黄铁矿含量和较少的有机碳含量也同样说明了这点。

表 6-5　南海 HD196A 和 GC10 站位沉积物中黄铁矿硫同位素组成

站位	海底以下深度/cm	黄铁矿 $^{34}S_{V-CDT}$/‰	站位	海底以下深度/cm	黄铁矿 $\delta^{34}S_{V-CDT}$/‰
HD196A	440～450	-47	GC10	310～320	-36.7
	450～460	-46.8		440～450	-18.3
	460～470	-48.4		460～479	-15.6
	470～480	-45.4		490～500	-18.5
	480～490	-44.8		550～560	-19.6
	490～500	-45.4		660～670	-13.7
	530～540	-27		680～690	-10.8
	570～580	-41.6		700～710	-5.7
	580～590	-39.7		720～730	-16.5
	590～600	-35.7		740～750	-20.2

注：国土资源部同位素地质重点实验室分析

层位Ⅱ：440～560cm 层位的样品，$\delta^{34}S_{CDT}$ 值介于 -19.6‰～-15.6‰，$\delta^{34}S_{CDT}$平均值为 -18‰。该段位于 SMI 以上，黄铁矿的含量达到最大，而有机质的平均含量较大，且变化幅度也大，孔隙水中硫酸根离子的浓度开始降低。因此，可能存在 CH_4 流上升与硫酸根离子反应，而导致原本较慢的硫酸盐还原速率变快，硫同位素的分馏程度减少，$\delta^{34}S$ 增大。在冰期高的沉积速率下，沉积物中有机质被氧化破坏之前就埋藏保存在地层中，随着间冰期海平面上升，水深增加，深部厌氧程度加剧，有机质更易于参与硫酸盐厌氧还原过程，产生 H_2S 汇集于该层的浅部。上层的有机质与硫酸盐反应和下层的甲烷与硫酸盐反应生成的 H_2S 都在这里汇集，最终形成黄铁矿，因此该处黄铁矿的含量出现一个峰值（图 6-27A）。黄铁矿生成的前期，有机物参与的硫酸盐细菌还原反应，生成的黄铁矿具有较低的 $\delta^{34}S$。到了后期，由于底层甲烷的上溢，与硫酸盐反应，消耗了大量的硫酸根离子，产生相对较少的硫同位素分馏，形成的黄铁矿 $\delta^{34}S$ 相对较高。

层位Ⅲ，即 660cm～750cm 层位样品，$\delta^{34}S$ 平均值为 -13.4‰，整体的 $\delta^{34}S$ 比其他两段高。其说明下面可能存在甲烷源，它的分解上溢也参与了硫酸盐的还原，加快了硫酸盐的还原速率，因此，硫同位素的分馏程度较少，$\delta^{34}S$ 值较大，此层位于 SMI 界面附近（图 6-27D）。在 SMI 界面里，甲烷和硫酸盐反应最强烈，硫酸盐的还原速度最快，使得反应达到平衡的时间短，分馏程度少，生成的黄铁矿 $\delta^{34}S$ 在 710cm 达到最大。

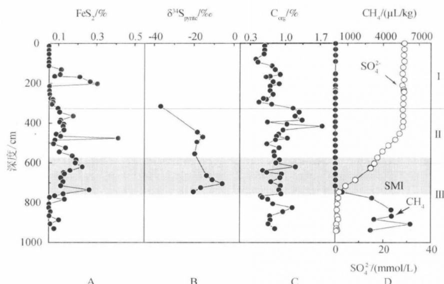


图 6-27 GC10 岩心黄铁矿硫同位素与黄铁矿、有机质、甲烷和硫酸盐含量剖面对比

A. 黄铁矿含量变化曲线；B. 黄铁矿硫同位素；C. 有机质含量变化曲线；D. 硫酸盐、甲烷含量变化曲线

6.5.3 铁同位素特征

HD196A 沉积物中黄铁矿的铁同位素见表 6-6，δ^{56}Fe 主要位于 -0.81‰ ~ -0.30‰，与大陆火山岩的平均值相比（0 ±0.05‰）（Beard et al.，2003b），富集轻铁同位素。从铁同位素随深度的变化可以看出，铁同位素分馏和变化幅度相当（图 6-28）。在 460m 以上，黄铁矿中 δ^{56}Fe 值较低，为 -0.81‰ ~ -0.68‰，这时黄铁矿的含量也较低，少于 0.008%，而有机碳的含量为 0.92%；而在460 ~ 500m，δ^{56}Fe 值增加，并在 500m 处达到最大，有机碳的含量也在增加，黄铁矿的含量也在 500m 处达到最大。500m 以下随深度增加，δ^{56}Fe 值先减少后增加。

表 6-6 HD196A 站位沉积物黄铁矿铁同位素组成

样品号	取样深度/cm	δ^{56}Fe/‰	δ^{57}Fe/‰
No. 35	440 ~ 450	-0.68	-1.08
No. 36	450 ~ 460	-0.81	-1.26
No. 37	460 ~ 470	-0.33	-0.55

续表

样品号	取样深度/cm	δ^{56}Fe/‰	δ^{57}Fe/‰
No. 38	470～480	−0.68	−1.14
No. 39	480～490	−0.62	−0.95
No. 40	490～500	−0.3	−0.49
No. 42	530～540	−0.54	−0.79
No. 46	570～580	−0.74	−1.13
No. 47	580～590	−0.58	−0.88
No. 48	590～600	−0.31	−0.52

注：国土资源部同位素地质重点实验室分析

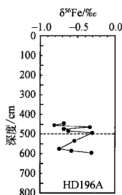


图 6-28　南海 HD196A 岩心黄铁矿 δ^{56}Fe 纵向分布

与全球其他海相沉积物黄铁矿相比，南海台西南海域柱状沉积物中黄铁矿 δ^{56}Fe 落在大陆架沉积物中黄铁矿的变化范畴，与河流体系中的铁同位素组成也近似，而明显异于深海黄铁矿的铁同位素组成（表 6-7，图 6-29）。Severmann 等（2006）首次报道了加利福尼亚大陆边缘 Monterey Canterey（MC）地区和 Santa Barbara（SBB）盆地的沉积物孔隙水和固相沉积物中 δ^{56}Fe 的变化，结果显示沉积物中总铁（Fe_{tol}）的 δ^{56}Fe接近火成岩的铁同位素比值，与现代海洋沉积物和河流颗粒物的 δ^{56}Fe 值基本一致（分别为 +0.04‰±0.07‰，−0.01‰±0.06‰），且提出成岩作用可能是导致铁同位素分馏的主要因素，硫化物形成导致孔隙水的 δ^{56}Fe 值增高；Severmann 等（2008）报道了黑海大陆架沉积物中黄铁矿的 $\delta^{56}Fe_{pyrite}$ 为 −1.3‰～−0.4‰，且随深度增加而递减；Berquist 和 Boyle（2006）报道亚马孙（Amazon）河水 δ^{56}Fe 值最低可达 −2.0‰，河水中悬浮物铁同位素变化小（δ^{56}Fe：−0.3‰～0.3‰），接近火成岩的比值。

表 6-7 海洋不同体系中不同沉积物中 Fe 同位素组成（杨耀民等，2006）

区域	海洋体系不同物质类型	δ^{56}Fe/‰	δ^{56}Fe/‰
近海	河流	河水	（−0.87～0.04）；（−0.58～0.32）
		河水中悬浮物	（−0.17～0.48）；（−1.02～−0.2）；（−0.01±0.06）
	大陆架	孔隙水	（−2.96～0.33）
		黄铁矿	（−1.02～0.49）
		沉积物全样	（−0.09～0.08）
深海	碎屑矿物	碎屑矿物	（−0.3～0.01）
	自生矿物	碳酸盐岩	（−0.08～0.16）
		Fe－Mn 结壳	大西洋 0～6Ma：（−0.75～−0.25）
			太平洋 0～10Ma：（−0.94～−0.21）
			太平洋 0～65Ma：（−0.7～−0.07）
			全球结壳表层 0Ma：（−0.07～0.88）
	海底热液及低温水岩反应	热液流体	（−0.8～−0.1）
		黄铁矿	（−2.4～−1.0）
		黄铜矿	（−1.0～0.5）
		洋壳低温蚀变形成的次生矿物	（−1.96～1.5）

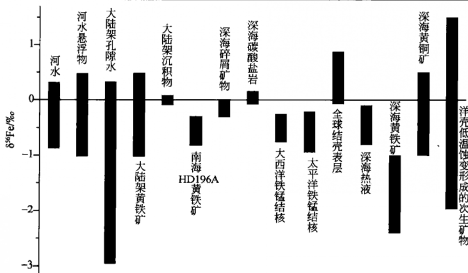


图 6-29 HD196A 黄铁矿与其他物质 δ^{56}Fe 分布特点

6.5.4 硫、铁同位素的地质意义

由于现代海水硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 稳定在一狭窄的数值范围内（Faure，1986），底层海水中溶解硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 与现代海水硫酸盐 $\delta^{34}S$ 数值（$\delta^{34}S_{CDT}=19‰$）是相近的。由于 H_2S 形成金属硫化物时硫同位素产生的分馏很小（Böttcher et al.，1998），因此，黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值可以反映整个硫酸盐还原过程（包括微生物过程和化学过程）中所产生的 H_2S 的 $^{34}S/^{32}S$（Boning，2004），高度富集 ^{34}S 的黄铁矿只能由具有重硫同位素特征的溶解硫化物形成的（Bttcher et al.，1998；Wilkin and Barnes，1996；Butler et al.，2000）。当硫酸盐的细菌还原发生在一个封闭或半封闭的环境中时，孔隙水中硫酸盐的硫同位素的组成随孔隙水中硫酸盐浓度的降低而升高。因此，随着还原过程的不断进行，溶液中剩余的硫酸根离子中的重硫同位素就会逐渐富集，这一现象被称为储层效应（reservoir effects）（Boning，2004）。

世界天然气水合物区的黄铁矿和硫酸盐的硫同位素汇总见表6-8。通过表6-8的对比研究，台西南海域 HD196A 和 GC10 两个站位柱状沉积物黄铁矿的硫同位素分馏程度较大，与世界天然气水合物区的硫同位素分馏程度相当，说明南海台西南海域沉积物体系是在相对开放的环境细菌硫酸盐还原的结果。

表 6-8 世界各地天然气水合物区自生黄铁矿与孔隙水中的硫酸盐硫同位素组成

位置	$\delta^{34}S_{pyrite}$/‰	$\delta^{34}S_{sulfate}$/‰	资料来源
黑海			
GC48	-38.8 ~ 10.2	—	Wilkin and Arthur, 2001
GC66	-35.9 ~ -20.2	—	Wilkin and Arthur, 2001
Station 6	-36.5 ~ 20	34 ~ 51	Jørgensen et al., 2004
Station 7	-40 ~ 0	-4 ~ 73	Jørgensen et al., 2004
墨西哥湾	2.3 ~ 25.8 (H_2S)	32.2 ~ 50.9	Aharon and Fu, 2003
美国东南外海布莱克海台			
ODP 164 航次	-38.8 ± 5.3	19.2 ~ 49.6	Borowski et al., 1998; Borowski et al., 2000
秘鲁俯冲带（20cm 以上的沉积物）			
29MC	-34.8 ~ -30.4	19.6 ~ 21.8	Boning et al., 2004

续表

位置	$\delta^{34}S_{pyrite}$/‰	$\delta^{34}S_{sulfate}$/‰	资料来源
45MC	-34.7 ~ -30.0	20.9 ~ 23.5	Boning et al., 2004
18MC	-32.5 ~ -29.1	22.5 ~ 24.8	Boning et al., 2004
14MC	-32.0	21.1	Boning et al., 2004
33MC	-48.0 ~ -39.1	20.3	Boning et al., 2004
智利边缘			
4	-30.2 ~ -27.7	21.1 ~ 22.4	Zopfi et al., 2000
7	-35.7 ~ -32.2	20.9 ~ 21.2	Zopfi et al., 2000
14	-36.4 ~ -26.7	20.8 ~ 22.5	Zopfi et al., 2000
18	-37.2 ~ -27.9	21.1 ~ 22.6	Zopfi et al., 2000
加利福尼亚沿岸蒙特里海湾	-41 ~ -5	—	Kohn et al., 1998
太平洋东北部			
卡斯卡迪亚边缘（IODP 311）	-35.83 ~ 32.49	—	Wang et al., 2008
东太平洋天然气水合物海岭			
ODP204 航次	-36.5 ~ 14.5	—	刘晨晖，2008
南海北部 NH-1	-20.39 ~ 15.1	—	蒲晓强，2006

两柱状沉积物中黄铁矿的硫同位素对比研究发现（图 6-30）：以硫酸盐浓度快速下降为分界线，在分界线以上，硫同位素都为较小的负值，硫同位素随深度的增加而增加，黄铁矿的形成是在硫酸盐供应充足的条件下形成的，可能叠加了储层效应；在分界线以下，硫酸盐还原速度加快以及甲烷的供给增加，硫的分馏程度增加，硫同位素（$\delta^{34}S$）降低。而后，由于储层效应，剩余的重硫硫酸根离子的再度被还原，因此部分硫同位素有增加的趋势。在岩心的底部，硫同位素有下降的趋势，这是因为靠近岩心 SMI 界面，甲烷和硫酸根离子发生强烈的硫酸盐还原－甲烷氧化作用，硫酸根离子消耗殆尽，硫同位分馏程度有增加的趋势，$\delta^{34}S$ 值降低。黄铁矿硫的同位素组成是受初始的硫酸盐的同位素组成与甲烷厌氧化的净分馏因子的影响（Aharon and Fu，2000；Bottcher et al.，2000）。根据黄铁矿硫同位素的剖面变化特征和剖面其他的地球化学参数（图 6-26 和图 6-27），可以推测 GC10 和 HD196A 的沉积物形成于甲烷通量较大、硫酸盐供应充足的开

放系统。

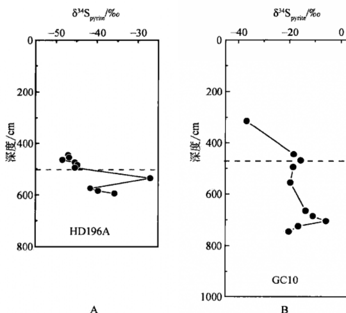


图 6-30　自生黄铁矿的硫同位素剖面图

黄铁矿中铁同位素分馏主要受铁的异化还原（DIR）、硫酸盐的细菌还原（BSR）以及质量分馏等因素控制。一般而言，BSR 是大多数海洋沉积物中有机质的主要降解方式（Canfield et al., 1993），但在活性 Fe^{3+} 丰富、SO_4^{2-} 含量有限的海洋沉积物里，DIR 是主要的有机质降解方式（Lovley and Phillips, 1987）。在海相沉积物中，铁还原的两个重要过程是铁的异化还原和 H_2S 的无机还原（Canfield et al., 1993; van Cappellen and Wang, 1996）。异化还原是指在厌氧条件下以 Fe（Ⅲ）为末端电子接受体，氧化有机质的产能过程，生成物为 Fe（Ⅱ）。据 Beard 等（1999）利用细菌异化还原六方针铁矿生成 Fe（Ⅱ）$_{aq}$ 过程中产生的同位素分馏的结果，发现 Fe（Ⅱ）$_{aq}$ 与针铁矿基质之间的同位素分馏为 1.3‰。即 $\delta^{56}Fe_{Fe(II)aq-Fe(III)reactive} \approx -1.3‰$（Beard and Johnson, 1999; Icopini et al., 2004）。

无论是生物的还是无机的氧化还原过程中，Fe（Ⅱ）和 Fe（Ⅲ）之间的分馏趋势是一致的：Fe（Ⅱ）的 $\delta^{56}Fe$ 值要比 Fe（Ⅲ）的 $\delta^{56}Fe$ 值少，Fe（0）的 $\delta^{56}Fe$ 值要比 Fe（Ⅱ）的 $\delta^{56}Fe$ 值少。过渡族元素铜的同位素组成也有这样的变化规律（李津等，2008）。因此，在低温的地质条件下，控制铁同位素分馏的因

素是氧化态和键能。在平衡的条件下，水溶液中或者矿物中的 Fe，Fe^{3+} 比 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 混合有更高的 $\delta^{56}Fe$ 值，而 Fe^{2+} 溶液或矿物却具有较低的 $\delta^{56}Fe$ 值。除了一些特例，如具有共价键的黄铁矿，理论预测它在沉积物中应该有高的 $\delta^{56}Fe$ 值，而实际却不是（Polyakov and Mineev，2000）。当出现这种情况时，更多的解释就是在形成黄铁矿的过程中，铁同位素的分馏并没有达到平衡。

前人的研究表明，BSR 和 DIR 过程产生 Fe^{2+}_{aq} 的 $\delta^{56}Fe$ 值截然不同。例如，在加利福尼亚和亚马孙大陆架的沉积物孔隙水具有相对高的 Fe^{2+}_{aq} 和高的活性 Fe^{3+} 含量，支持高程度的 DIR，其孔隙水中 $\delta^{56}Fe^{2+}_{aq}$ 最负为 -3.0‰。南海沉积物尤其是近陆边缘海沉积物中铁元素的来源主要是陆源碎屑，陆红锋等（2007）得出该站位总铁含量比较稳定，说明陆源含铁碎屑输入相对比较稳定。而大陆火成岩中 Fe 同位素组成基本不变，$\delta^{56}Fe = 0.00 \pm 0.05$‰（相对于 UW - madison 作出的平均火山岩标准）（Beard and Johnson，1999；Beard et al.，2003b）。因此，如果不考虑硫酸盐还原作用影响，本书中铁同位素的变化反映了 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 的过程中所产生的 Fe 同位素的分馏及其在细菌作用下形成黄铁矿的过程，形成黄铁矿的过程是一种较为快速的非平衡的过程，形成 Fe 同位素负值。

铁的异化还原和细菌的硫酸盐还原是有机质降解的主要途径。硫酸盐还原细菌利用硫酸盐为电子接受体氧化有机质，产生硫化氢（H_2S）（Postgate，1984）。Fe（Ⅲ）还原细菌以铁的氧化物为电子接受体氧化有机质，形成 Fe（Ⅱ）（Lovley，1997）。硫和铁的地球化学循环紧密的联系着，硫和铁的同位素研究为生物过程提供了独特的视角（Archer and Vance，2006）。本书沉积物中黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 可反映硫酸盐的还原速率和供给情况，黄铁矿的 $\delta^{56}Fe$ 则可反映硫化物形成过程中微生物参与情况。将铁同位素和硫同位素结合分析研究，既有利于示踪黄铁矿的形成过程，又有助于铁同位素分馏过程的探究。

Metthews 等（2004）首次提出沉积物中黄铁矿可以记录 DIR 过程中产生的 $\delta^{56}Fe^{2+}_{aq}$，可以很明显地反映 BSR 和 DIR 过程。南海台西南海域柱状沉积物黄铁矿的铁、硫同位素结果显示：HD196A 柱状沉积物中硫同位素分馏程度非常大，介于46‰～67.4‰，说明是一个开放的系统，硫酸盐的供应是充足的，黄铁矿的形成主要受到 Fe^{2+} 供应的影响，因此黄铁矿的铁同位素分馏，主要反映在 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 的过程中产生的同位素分馏，而这个过程主要由 DIR 和源区物质的铁同位素决定。台西南海域沉积物主要来源于陆源碎屑（$\delta^{56}Fe = 0.00 \pm 0.05$‰），DIR 过程一般会导致分馏（$\delta^{56}Fe = -3.0$‰）(Severmann et al.，2006)。因此，在这两个端员产生铁同位素为 -0.81‰～ -0.30‰，通过计算可以得出 DIR 引起的分馏程度至少为总分馏的 10%～27%，剩下的有机质主要还是由 BSR

降解，也间接说明了黄铁矿形成时硫供应充足，但受到铁供应的限制。黄铁矿偏负的 $\delta^{56}Fe$ 值反映黄铁矿中的 Fe 是 DIR 产生的 Fe^{2+}_{aq} 和由 BSR 产生的硫化物共同作用的结果（Johnson et al.，2008），其中以 BSR 作用为主。这正是南海台西南海域沉积物中黄铁矿形成主要过程。底层甲烷流的存在使得 SMI 界面变浅，在铁的还原带中存在 BSR 过程。

6.6　自生黄铁矿成因意义

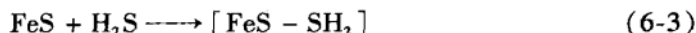
6.6.1　自生黄铁矿成因

如前所述，大陆边缘沉积环境是黄铁矿形成的主要场所，沉积物中硫酸根离子的接受电子能力较强，导致大约一半的海洋有机质被硫酸盐所氧化消耗，而硫酸盐则被还原成 H_2S，部分 H_2S 最后转化为黄铁矿。关于海洋环境黄铁矿的形成问题，已经被许多国外的研究专家详细地阐述过（Rickard，1975；Leventhal，1983；Raiswell，1982；Berner，1984；Raiswell and Berner，1985；Calvert and Karlin，1991；Wilkin and Barnes，1996）。归根结底，沉积环境的黄铁矿形成主要源自于 H_2S 与碎屑铁质矿物的各种反应过程（Berner，1984），黄铁矿并不直接从这些反应形成，最开始的反应产物为亚稳定状态的无定型单硫化物（FeS_{1-X}，$0.13 > X > 0.08$，常写为 FeS）、四方硫铁矿（FeS_{1-X}，$0.07 > X > 0.04$）和胶黄铁矿（Fe_3S_4），这些矿物在各种沉积环境下都可以转化为黄铁矿（Berner，1974）。H_2S 与活性铁质作用最开始过程一般表示为

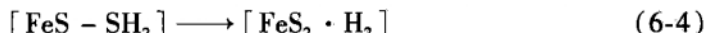


$$Fe^{2+} + HS^- \longrightarrow FeS + H^+ \qquad (6\text{-}2)$$

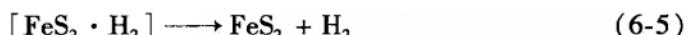
无定型单硫化物或四方硫铁矿转化为黄铁矿时，需要一个接受电子的介质参与转变过程，把 1∶1 的 Fe/S 摩尔比率变为 1∶2（$FeS \rightarrow FeS_2$），亦即这个电子接受体必须有能力将 2 价的 S^{2-} 氧化成 1 价的 S^-。①硫的加入、并以硫化物为电子接受体，②硫的加入、以非硫物质为电子接受体以及③通过铁离子丢失等三个途径，都可以使得不稳定硫化物转变成黄铁矿。最热门的转化机理是第二个途径，在大多数厌氧沉积物中，H_2S 是最重要的硫源，因此 FeS 与 H_2S 或 HS^- 作用而形成黄铁矿是最为人们接受的过程，表达方式为（Rickard，1997；Rickard and Luther，1997；Theberge and Luther，1997）



$$FeS + H_2S \dashrightarrow [FeS - SH_2] \qquad (6\text{-}3)$$



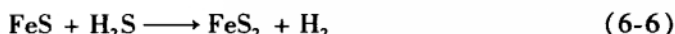
$$[FeS - SH_2] \longrightarrow [FeS_2 \cdot H_2] \qquad (6\text{-}4)$$



$$[FeS_2 \cdot H_2] \longrightarrow FeS_2 + H_2 \qquad (6\text{-}5)$$



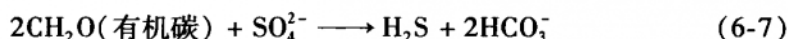
简化为



$$FeS + H_2S \longrightarrow FeS_2 + H_2 \tag{6-6}$$

虽然上述过程仍然存在一些实验室模拟上的难以解释的问题（如产生的 H_2 比较少等），但是由于自然条件下存在各种摄取电子能力较强的非硫物质，它们与 H_2S 一起促使不稳定的硫化物转变为黄铁矿，是比较可能的过程。在全球三大厌氧环境温哥华岛西岸 Effingham 海湾、墨西哥湾的 Orca 盆地和黑海盆地的研究表明，沉积物孔隙水中适量的 H_2S 有利于黄铁矿的形成。可见，H_2S 作为厌氧沉积物主要的硫源，影响着黄铁矿的形成。足够含量的 H_2S 或 S 源是无定型硫化物转化为黄铁矿的重要保障（Luther，1991；Rick ard and Luther，1997；Wang and Morse，1996）。

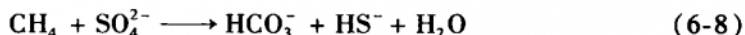
沉积物有机质在 SRB 细菌的作用下发生的氧化作用，是厌氧海洋沉积物释放 H_2S 的途径之一，释放到水体中的 H_2S 或者被氧气、硝酸盐、Fe/Mn 氧化物再度氧化结合到有机质中形成有机质 - 硫复合物，或者通过式（6-5）最终形成黄铁矿。正常海相沉积物中，有机碳是控制黄铁矿形成的重要因素。有机碳在细菌性硫酸盐还原作用的氧化过程表达为



$$2CH_2O(\text{有机碳}) + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^- \tag{6-7}$$

上述反应速率受到有机质和硫酸盐可利用数量的制约，不过，前人的研究表明，正常海相发生的上述过程主要受有机质的可利用数量控制，而不是硫酸盐（Westrich and Berner，1984；Boudreau and Westrich，1984），这是因为正常海相的海水往往富含硫酸盐。

另外，沉积物深部厌氧环境中，随着甲烷生成作用的增强，或者当深部存在甲烷源（如天然气水合物）时，沉积物中的甲烷浓度逐渐增加，向上逃逸到硫酸盐还原 - 甲烷厌氧氧化带时，发生甲烷的厌氧氧化过程，加快和主导了深部硫酸盐的还原过程，将 SO_4^{2-} 还原成大量的 H_2S。该过程是沉积物深部 H_2S 的主要来源。该过程表示为



$$CH_4 + SO_4^{2-} \longrightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O \tag{6-8}$$

鉴于上面分析，为了了解南海沉积物岩心中黄铁矿的控制因素，我们分析了黄铁矿 - 有机碳剖面和黄铁矿 - 甲烷剖面，掌握有机质和甲烷对黄铁矿形成的贡献。由于有机质和甲烷的含量是相对于沉积物全岩样品的质量而言的，所以在黄铁矿 - 有机碳、黄铁矿 - 甲烷剖面图上，我们也采用了相对于沉积物原样的黄铁矿含量（表 6-1）来进行作图。

黄铁矿 - 有机碳变化剖面显示，黄铁矿与有机碳的含量变化具有一定的相似性。HD4、HD83、HD86V、HD109、HD133、HD196A、HD319 和 GC10 等岩心的黄铁矿含量增高的层位，对应着有机碳的含量也普遍较高（图 6-31），显示了

有机质对黄铁矿形成具有明显的影响。沉积环境限制黄铁矿形成的三个主要因素为有机质的含量和活度、碎屑铁质矿物的含量及活性以及沉积物中游离 SO_4^{2-} 的含量。南海位于西太平洋大陆边缘海环境，海水中不存在明显硫酸盐亏损的情况，影响沉积物黄铁矿形成的因素主要为有机质和碎屑铁质的分布情况。从第3章的沉积物组分分析结果来看，南海台西南海域15条沉积物岩心的铁质分布和有机碳的分布变化不大。HD26、HD48和HD69的黄铁矿含量偏低，与其较高的有机质含量没有显示出对应关系，有机质对这3条岩心黄铁矿的形成没有明显贡献作用。HD77和HD200黄铁矿含量偏低，可能由于其处于水深较大的深海平原（所有岩心中水深最大的两个站位），碎屑铁质的利用受到一定的限制，抑制了黄铁矿的形成。而在物源输入丰富的HD4、HD83、HD86V、HD109、HD133、HD196A、HD319和GC10等岩心的沉积环境，陆源带来的大量养分使得细菌性活动比较活跃，有机质参与的细菌性硫酸盐还原速率的显著增加，造成了富含 H_2S 的沉积环境，这可能是黄铁矿含量增加的因素之一。

从黄铁矿-甲烷变化剖面来看，黄铁矿和甲烷的变化趋势同样具有非常好的相似性。HD4在400cm以下甲烷含量逐渐增长，而黄铁矿也几乎是在400cm开始，含量突然增加，与0~400cm层位黄铁矿极低含量的情况完全不同；HD86V的甲烷含量自350cm开始，比较明显地随深度增加而增长，与200cm以下的大部分黄铁矿异常层位重合；HD109在500cm开始出现甲烷异常，黄铁矿则在200cm开始一直到岩心底部均含量较高，有一半的层位对应在一起；HD196A的甲烷异常在500cm开始出现，而黄铁矿含量异常也出现在500cm周围；HD319的黄铁矿和甲烷异常均出现在岩心的底部，很好地吻合在一起；GC10的黄铁矿含量高的层位为100~800cm，甲烷在700cm开始突然增加。可见，黄铁矿含量偏高的岩心，对应的沉积物深部同样出现异常高的甲烷含量，而黄铁矿含量极低的岩心，基本上甲烷含量也处于较低的水平（图6-31）。HD200岩心虽然甲烷含量较高，但是其沉积环境可利用的活性铁质较少，使得黄铁矿的形成受到限制。总体来看，沉积物岩心高含量的黄铁矿与高浓度的甲烷的存在具有一定的对应关系，显示了甲烷厌氧氧化过程对沉积物深部的黄铁矿形成具有一定的贡献，部分岩心的黄铁矿形成，可能是有机质参与的硫酸盐还原和甲烷厌氧氧化这两个过程共同控制。

从GC10岩心的 SO_4^{2-} - CH_4 - H_2S 关系图可以看出，沉积物中高含量的 H_2S 出现在硫酸盐还原-甲烷厌氧氧化带，其含量最大峰值出现在SMI面附近，非常接近SMI面（图6-32）。SMI面是沉积物中甲烷厌氧氧化的主要界面，绝大部分的甲烷厌氧氧化过程集中在该界面发生（Devol et al.，1984；Iversen and Jørgensen，1985），使得产生的 H_2S 在SMI面附近聚积，扩散到整个硫酸盐还

原－甲烷厌氧氧化带。Jørgensen 等（2004）在黑海沉积物中发现大量的 H_2S 聚积在硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化带，是强烈的甲烷厌氧氧化过程产生的结果。根据 GC10 的 $SO_4^{2-}-CH_4-H_2S$ 关系图，有理由推测南海台西南海域沉积物深部的

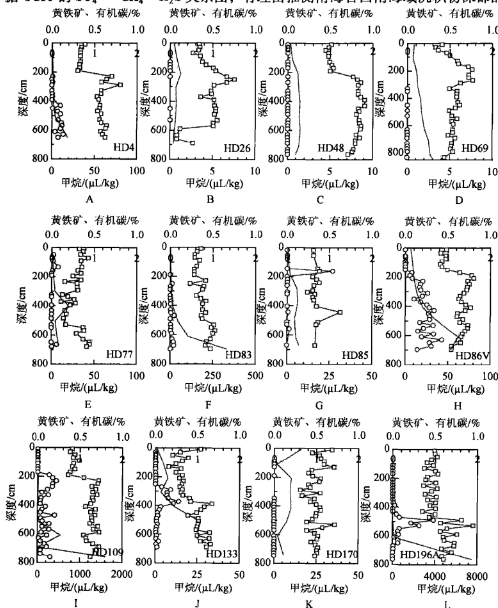
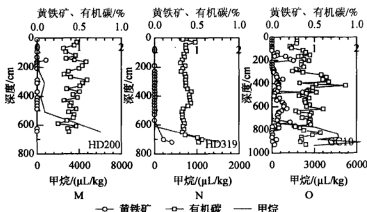


图 6-31　南海黄铁矿－有机碳－甲烷含量剖面



上端横坐标上排坐标为黄铁矿，下排座标为有机碳

图6-31　南海黄铁矿-有机碳-甲烷含量剖面（续）

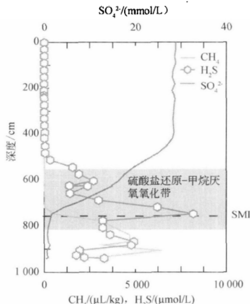


图6-32　GC10岩心SO_4^{2-}-CH_4-H_2S关系图

数据引自SO-177航次成果，黄永样等，2008

甲烷厌氧氧化过程，是沉积物H_2S富集的重要原因。形成的H_2S与沉积物中活性铁质作用，经历式（6-1）和式（6-5）的过程，最终转化为黄铁矿。

根据上述分析可以看出，南海台西南海域沉积物中黄铁矿的异常，是有机质



和甲烷共同控制的结果，尤其是沉积物深部的黄铁矿富集，更多的是甲烷厌氧氧化过程的产生的 H_2S 部分转化的最终产物。沉积物中黄铁矿异常，可以作为识别甲烷异常的参数之一。

6.6.2 海底甲烷排气与自生黄铁矿异常

本书第 4 章沉积物顶空气分析和第 5 章碳酸盐岩取样海底摄像结果表明，南海存在明显的海底甲烷排气现象，海底具有大量的碳酸盐岩烟囱、麻坑等泄气地貌，并伴生大量的双壳类和白色菌席（图 5-1）。这种因海底存在强烈排气而形成的环境，主要分布在南海的台西南海域，也是本书所研究的大部分沉积物岩心所处的位置，沉积物中甲烷的含量非常高。

一般情况下，海底的生态活动主要由大量的有机质碎屑的输入来维持，海底表面的生物和沉积物浅表层的微生物通过消耗不稳定的有机化合物而获得能量。有机碎屑（供应量和营养力）随水深的增加和距离陆地变远而降低，这使得不同水深环境的海底的生物种类和数量发生明显的差异，沉积物中的细菌等微生物种类和数量往往因为有机质营养力下降而降低，同时，深海盆地往往因为有机质的难以活化而导致生态系统的活跃性下降。在这种沉积环境中，甲烷排气或冷泉的存在，是激发深海盆地生态活动的重要力量，甲烷氧化（包括需氧氧化或厌氧氧化）是生态能量的主要来源，微生物活动在排气环境中变得十分强烈。管状蠕虫、双壳类和菌席是甲烷排气环境的常见生物种类，其中菌席主要是丝状贝氏硫细菌属（*Beggiatoa*）。管状蠕虫和贝氏硫细菌属菌席均为以 H_2S 维生的生物群落，主要繁殖在 H_2S 浓度较高的沉积物，在长期的生态活动过程中，死去的蠕虫或菌席常常可能被黄铁矿化。Sassen 等（2004）在墨西哥湾北部陆坡天然气水合物冷泉口沉积物中发现大量丝状黄铁矿，取代贝氏硫细菌属而形成。海底强烈的排气环境，容易形成 H_2S 局部富集的还原环境，有利于自生黄铁矿的形成。

在南海台西南海域沉积物岩心中，可以发现许多仍未完全矿化的微小泄气通道或生物觅食通道（虫孔）和管状生物，记录了条状黄铁矿的形成过程（图 6-33），随着排气环境 H_2S 浓度的变化，在泄气通道或生物虫孔和管状生物的矿化程度不均一，从而形成了未充填、部分充填至完全充填的黄铁矿化现象。这表明，海底甲烷排气作用，对黄铁矿的形成具有一定的贡献，沉积物中黄铁矿异常，特别是高异常的情况，指示了海底甲烷排气的存在。

黄铁矿含量剖面表明，HD4、HD83、HD86V、HD109、HD196A、HD319 和 GC10 为黄铁矿异常的站位，主要分布于台西南海域 2000m 和 3000m 水深附近（图 6-34，见彩图Ⅸ），与沉积物化学异常区（图 3-66）、甲烷含量异常区（图 4-

4）处在同一沉积范围，证实了海底甲烷异常与有机质控制了黄铁矿的形成，而在甲烷含量高的沉积物深部，甲烷的厌氧氧化过程是黄铁矿形成所需硫源的主要供应途径。黄铁矿异常，意味着台西南海域甲烷排气活动很活跃。

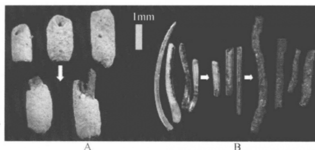


图 6-33　南海沉积物中条状黄铁矿矿化照片

A. 未充填及充填黄铁矿的泄气通道或生物虫孔；B. 管状生物的黄铁矿矿化程度

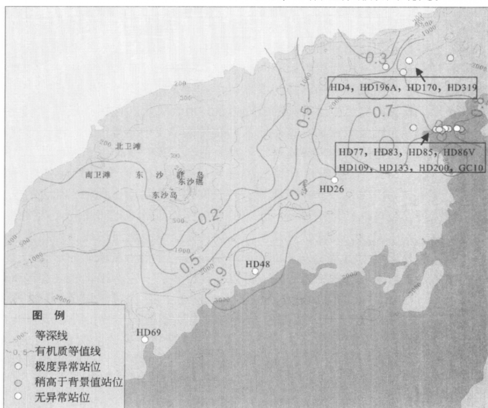


图 6-34　南海沉积物岩心黄铁矿异常分布图

第7章　南海天然气水合物成藏征兆

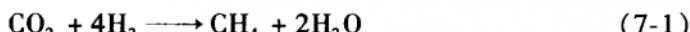
7.1　沉积速率

沉积速率是控制天然气水合物聚集的最主要原因之一（Dillon et al., 1998）。高沉积速率有利于沉积物中的有机质不被氧化破坏而得到保存，使其经过细菌作用转变为大量的甲烷，形成甲烷的富集源。同时，快速沉积容易使沉积物来不及压实，形成良好的孔隙度，有利于气体流体的疏通以及提供储集空间，在合适的温压条件下形成天然气水合物。此外，高沉积速率可以导致盆地热流值降低，有利于天然气水合物形成（Diaconescu et al., 2001）。在全球几个著名的天然气水合物沉积环境中，东北太平洋水合物脊 889、892 站位的平均沉积速率分别为 11.00cm/ka、22.00cm/ka（Whiticar et al., 1995），西大西洋布莱克海台 994、995、997 站位的平均沉积速率比较相近，整个第四纪的平均沉积速率为 4.00 ~ 6.80cm/ka，上新世为 8.90 ~ 16.00cm/ka，晚中新世为 25.00 ~ 34.00cm/ka（Watanabe et al., 2000）。它们都具有较高的沉积速率，证明天然气水合物的形成需要快速的沉积环境。

南海台西南海域的沉积速率较高，HD170、HD196A、HD319 等岩心所处区域全新世以来的平均沉积速率均在 34.50cm/ka 以上，HD77、HD83、HD86V、HD109、HD133、HD200 等岩心所处的沉积环境的最低平均沉积速率也高达 12.00cm/ka（表 3-7）。南海台西南海域的沉积速率与水合物脊、布莱克海台等天然气水合物区的沉积速率一样，属于较高的沉积物堆积环境。海洋环境中，只要沉积速率大于 3cm/ka、有机碳含量大于 0.5%，即可形成满足天然气水合物形成所需的甲烷要求。Kvenvolden（1985）认为沉积速率 3 ~ 30cm/ka 是天然气水合物形成的有利条件。深海钻探 DSDP67 和 84 航次的资料则显示，0.5 ~ 100cm/ka 的沉积速率也是天然气水合物形成的有利沉积条件。可见，南海台西南海域的沉积速率适合天然气水合物成藏。

7.2 有机质和甲烷含量

天然气水合物形成，需要有足够的甲烷气体。海洋沉积物中甲烷的来源主要有生物成因、热成因以及两者混合的成因。目前全球发现的天然气水合物中所含的甲烷多为生物成因，如布莱克海台、水合物脊、墨西哥湾、危地马拉外海和里海等天然气水合物区，生物成因的甲烷是天然气水合物的主要组分。生物成因甲烷的来源主要是有机质经微生物分解（耦合氧化还原反应）而成。沉积物中的有机质是成岩作用的重要因素。在高沉积速率的陆缘海，较多的有机碳被埋葬在沉积物中，因此有机质的成岩作用就显得尤为重要。在海洋环境中，海底几十厘米以下大部分中等－细粒级的沉积物，处于厌氧状态（Berner，1982）。有机质在厌氧环境下，容易被沉积物孔隙水中硫酸盐氧化（$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^-$）。硫酸盐还原细菌和发酵微生物这两种主要的厌氧生物群参与了有机质的氧化过程（Berner，1985）。当硫酸根离子被耗尽后，在沉积物更深的部位、更还原的环境下，通过发酵，有机质被进一步分解，生成了甲烷和二氧化碳（$2CH_2O \longrightarrow CH_4 + CO_2$）。研究表明，在沉积物深部的产甲烷菌利用二氧化碳还原而产生甲烷气体，这是生物成因气的主要途径之一。这种途径生成甲烷所需的二氧化碳主要有两种：低温下浅层沉积物中有机质的微生物作用和深层有机质的热脱羧作用。它们产生的二氧化碳源是产甲烷菌经二氧化碳还原生成甲烷的主要物源。该过程为



$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (7\text{-}1)$$

由上可知，海相沉积物中甲烷的生成，与有机质的含量具有密切的关系。有机质输入量较高的海洋环境，其甲烷的生成量也相对增加（Martens and Klump，1980，1984）。不管是有机质直接发酵作用，还是通过二氧化碳还原作用形成甲烷，有机质都直接或间接地参与了其中。有机质是沉积物中甲烷形成的先决条件。

天然气水合物的分布似乎受有机碳的影响（Jiang et al.，2004），目前天然气水合物主要分布在大陆边缘海而没有在开阔大洋中发现，主要原因可能是开阔大洋的远洋沉积物中有机质含量低的缘故。全球天然气水合物产出位置的有机质含量均在0.50%以上。例如，西大西洋布莱克海台994站位的有机碳为0.9%～1.8%，墨西哥湾（The Gulf of Mexico）沉积物的有机碳为0.6%～2.0%（Brooks et al.，1986），东北太平洋水合物脊889和892站位的有机碳分别为0.4%～1.4%、1.0%～1.9%（Whiticar et al.，1995），秘鲁边缘的利马盆地（Lima Basin）有机碳为6%～8%（Pecher et al.，2001）。高含量的有机质是天然水合物形成所需气源的重要保障。南海属于大陆边缘海，陆源物质的输入相当丰富，有机

质含量绝大部分在0.50%以上，大部分为0.7%～1.5%。Clayton（1992）证明，沉积物中只需0.12%的总有机碳（TOC）含量便足以形成生物成因游离气相。Kvenvolden（1985）认为，只要沉积速率大于3cm/ka、有机碳达到0.5%，就可以满足天然气水合物形成所需的生物成因甲烷的产生。因此，南海台西南海域沉积物中的有机质含量达到了形成生物成因甲烷的条件，可以为天然气水合物的形成提供足够的气源。

从沉积物的甲烷含量来看，南海HD83、HD109、HD196A、HD200、HD319、GC10等岩心具有异常高的甲烷含量，岩心底部的甲烷含量几乎均在1000μL/kg以上，比该地区的背景值（20μL/kg）高几百倍。这种异常高的甲烷含量除了暗示这些岩心所处的沉积环境的生烃能力强外，还可能表明下伏存在一个巨大的甲烷源。天然气水合物是一个巨大的甲烷库（Kvenvolden，1988），其分解产生甲烷排气现象在各个天然气水合物区均有发现。水合物脊、布莱克海台、墨西哥湾、地中海、挪威海、日本Nankai海槽、黑海等天然气水合物伴生沉积环境中出现富含甲烷的冷泉，就证实了天然气水合物稳定性变化会引起甲烷释放现象的存在（Zhang and Lanoil，2004）。南海台西南海域沉积物岩心底部异常高的甲烷含量，可能也暗示了下伏天然气水合物的存在。

7.3 硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面证据

富含甲烷的沉积环境中，由于厌氧条件下的细菌作用，导致孔隙水中的SO_4^{2-}与CH_4含量发生反向共变，SO_4^{2-}随深度增加而急剧下降，CH_4则呈现相反的变化。在沉积物某一深部往往存在典型的硫酸盐和甲烷含量极低的交互前缘——硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面，该界面是沉积物孔隙水中的SO_4^{2-}和CH_4互相消耗的地球化学分界（图7-1）。SMI界面是沉积物中硫酸盐还原带的底界（Borowski et al.，1999），大部分甲烷的厌氧氧化过程是在SMI界面附近发生的（Devol et al.，1984；Iversen and Jørgensen，1985）。甲烷厌氧氧化过程是富含甲烷沉积物中控制硫酸盐亏损情况的主要因素（Borowski et al.，1999）。

SMI界面深度往往受沉积物甲烷通量的控制，当大量的甲烷迁移到SMI界面时，甲烷厌氧氧化作用的剧烈程度也随甲烷流量的增加而增强，孔隙水中的硫酸根离子被大量消耗而使SMI界面往海底表面迁移而形成浅的SMI界面（图7-2），因此，SMI界面的深度变化体现了甲烷流量的演化，浅的SMI界面深度显示了强烈的甲烷排溢活动以及强烈的甲烷厌氧氧化作用。Borowski等（1999）认为，天然气水合物伴生环境沉积物中高含量的甲烷，会使得硫酸盐－甲烷共消耗的程度加剧，在沉积物孔隙水中产生陡峭的硫酸盐亏损梯度，可以作为指示存在天然气

水合物的标志之一。海洋沉积物 SMI 界面深度统计结果显示，在全球所有的 DSDP 和 ODP 站位中，大多数的 SMI 深度大于 50m，主要分布在 100m 以下；大陆边缘的 SMI 深度主要也是在海底 50m 以下，多数大于 100m；而对于天然气水合物区来说，钻取到天然气水合物实物的站位的 SMI 面深度均在 50m 以内，主要在 20m 的深度之内，存在 BSR 的沉积环境中，SMI 的深度也比较浅，在 30m 之内（图 7-3）。可见，天然气水合物赋存的沉积环境的 SMI 界面深度比其他无天然气水合物显示的海区要浅得多。这是由于天然气水合物产区的沉积物中具有很高的甲烷排溢通量，诱使其沉积环境中发生强烈的甲烷厌氧氧化作用而形成浅的 SMI 界面深度。浅的 SMI 深度可以作为天然气水合物沉积环境的指示标志之一（Borowski et al.，1999）。

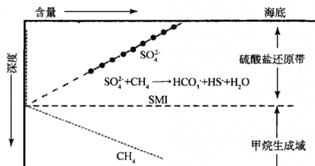


图 7-1　SO_4^{2-}-CH_4 剖面与 SMI 关系示意图

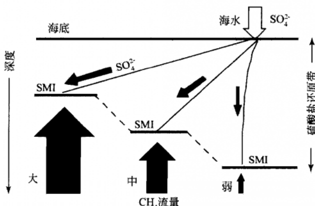


图 7-2　甲烷排溢流量与 SMI 深度的关系（Borowski et al.，1996）

南海 HD109、HD196A、HD200、HD319、GC10 等岩心的 SMI 深度均在 10m

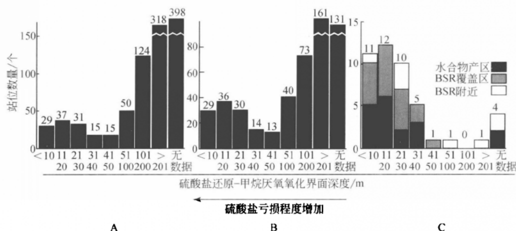


图7-3 海洋环境中的SMI深度分布频率直方图（Borowski et al.，1999）
A. 全球的DSDP和ODP站位；B. 大陆边缘海站位；C. 天然气水合物沉积环境

以内（表4-2），属于比较浅的水平。从 $SO_4^{2-}-CH_4$ 剖面来看（图4-6），SMI深度与这些岩心深部的异常高的甲烷含量有关（见第4章）。硫酸根参与有机质的氧化，同样会消耗孔隙水中的 SO_4^{2-} 而形成硫酸盐亏损带，同时，高的沉积速率也会形成较浅的SMI界面（Borowski et al.，1999），因此相似的沉积速率的环境，SMI深度应该比较接近。但是从南海来看，大多数岩心的有机质含量都处于较高水平，SMI界面变化却不同，甚至有些岩心在取样深度上还没有出现SMI界面；并且沉积速率相近的岩心，比如HD170、HD196A与HD319，HD109与HD200，它们的SMI深度相差也比较大。HD170、HD196A与HD319三条岩心的所处沉积环境相近，沉积速率均在39cm/ka左右，但HD170和HD319在取样深度上没有出现明显的SMI界面，HD196的SMI则为700cm左右，这三条沉积物岩心的SMI完全与沉积速率没有对应关系。而沉积速率相近的HD109和HD200的SMI深度却有明显差异［图7-4（见彩图X）和表7-1］。因此，我们认为南海台西南沉积物岩心中有机质和沉积速率均对该海区的SMI界面深度的影响不大，而甲烷含量的变化，是SMI界面变化的主要控制因素。从表7-1来看，南海台西南的SMI界面深度比布莱克海台要浅，完全落入世界天然气水合物区SMI深度小于5000cm的范围之内，表明该海域存在强烈的甲烷厌氧氧化过程，沉积物的甲烷排溢通量较高而形成了较浅的SMI界面。南海台西南海域SMI界面特征是该海区天然气水合物存在的重要征兆之一。

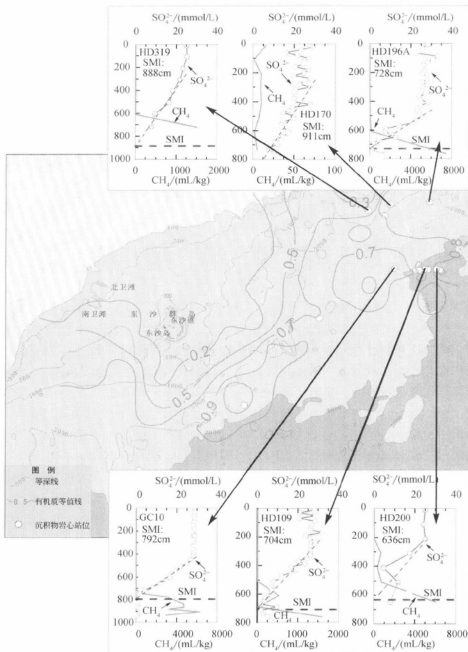


图 7-4　南海沉积物岩心的 SMI 分布

表7-1 南海沉积物岩心与布莱克海台天然气水合物区SMI界面深度对比

区域	站位	水深/m	SMI界面深度/cm
南海台西南海域	HD109	3218	670
	HD170	1616	>800
	HD196A	2420	700
	HD200	3426	410
	HD319	1730	>700
	GC10	3008	776
布莱克海台天然气水合物区*	994#	2797	2100
	995#	2778	2100
	997#	2770	2300

* 布莱克海台数据引自Borowski et al., 1999

7.4 自生矿物

南海台西南海域的自生碳酸盐岩与一般的正常海相碳酸盐岩不同，以高 $CaCO_3$ 含量、极低的 $\delta^{13}C$ 值和正的 $\delta^{18}O$ 为典型特征（见第5章）；碳酸盐岩主要以结壳、烟囱的形式出现，结壳的裂隙或孔洞中常常充填有淡黄－白色的文石晶体。碳酸盐岩中自生碳酸盐矿物主要为文石、高镁方解石，少量白云石、铁白云石和菱铁矿。扫描电子显微镜下文石主要呈针状、长柱状、放射束状，高镁方解石呈颗粒状。碳酸盐岩的碳同位素 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值主要为－56.87‰～－32.83‰，大多数小于－40‰，氧同位素 $\delta^{18}O_{PDB}$ 值为2.18‰～5.05‰，主要在4‰以上。这种同位素比值典型地落在甲烷成因碳酸盐岩的范围（－70‰～－35‰），其碳同位素组成反映生物成因甲烷发生厌氧氧化的特征。天然气水合物形成演化过程中，对其周围沉积物的孔隙水或流体成分产生了明显影响，扩散到沉积物中的甲烷与硫酸根发生AMO过程，使得孔隙水除了富含甲烷外，还含有大量的 H_2S、HCO_3^- 等，并且往往在其伴生环境产生强烈的喷气喷水的流体排溢现象，形成典型的冷泉或甲烷排溢。在冷泉或甲烷排溢系统中，常形成以菌席、生物蛤、蚌类和自生碳酸盐岩等构成的特有海底景观（图7-5），其中的碳酸盐岩以极低的 $\delta^{13}C$ 值而成为冷泉口或排溢系统中独特岩类，并用来暗示天然气水合物的赋存情况。例如，墨西哥湾天然气水合物区、布莱克海台天然气水合物区、卡斯卡迪亚大陆边缘水合物脊等天然气水合物赋存的沉积物中，海底沉积物表面普遍形成大量的具有极负 $\delta^{13}C$ 值的自生碳酸盐岩（Greinert et al., 2001；Joye et al., 2004；Luff and Wallmann, 2003；Naehr et al., 2000）。这些研究成果已经被广泛地用于对比研究

各海区出现的碳酸盐岩，成为寻找天然气水合物赋存的证据。南海台西南海域的自生碳酸盐岩的碳氧同位素比值与全球主要天然气水合物区相比，几乎完全落入了天然气水合物区碳酸盐岩的范围(图5-9)；与布莱克996站位、水合物脊以及鄂霍次克海天然气水合物环境的甲烷成因碳酸盐岩几乎投影在一起，显示了它们之间同位素比值成因上的相似性，说明南海碳酸盐岩与国外已获取天然气水合物实物海区的一样，皆为甲烷成因碳酸盐岩类。

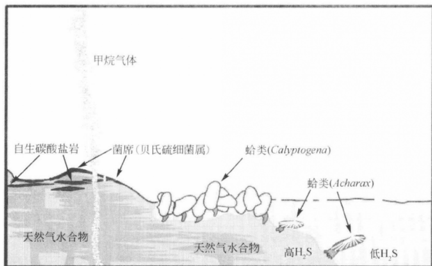


图7-5 天然气水合物伴生环境的冷泉或甲烷排溢系统（Bohrmann et al.，2002b）

此外，南海台西南海域的海底摄像表明，碳酸盐岩出露的海底沉积物表面，伴生了大量白色的菌席、类似蛤类的双壳类生物（第5章，图5-1），沉积物表面呈现明显的麻坑等海底泄气地貌，直接证明台西南海域存在海底冷泉排溢。自生碳酸盐岩的产出环境与在Greinert等（2001）碳氧稳定同位素成因分类图上显示的结果一致，证实了南海碳酸盐岩为冷泉或排溢口形成，也表明台西南海域碳酸盐岩沉积环境与天然气水合物伴生环境十分相似。

碳酸盐岩同位素特征和产出环境表明，南海自生碳酸盐岩完全与全球天然气水合物区的一样，是天然气水合物沉积环境的指示性岩类，表明南海台西南海域存在天然气水合物成矿过程。

除碳酸盐岩外，南海台西南海域沉积物中的大量自生条状黄铁矿也是强烈甲烷活动的产物。黄铁矿含量高的岩心均存在甲烷含量高的特点，黄铁矿含量与甲烷浓度存在一定的对应关系（第6章）。虽然有机质的氧化同样对海洋沉积物黄

铁矿的形成具有重要影响，但是在南海台西南海域沉积物深部，黄铁矿的形成主要受甲烷厌氧氧化过程控制。从黄铁矿－有机碳、黄铁矿－甲烷变化剖面来看，有机质在各岩心的含量比较相近，但是黄铁矿含量变化却存在明显差异，而甲烷含量存在异常的岩心，基本上均出现了较高的黄铁矿含量。另外，GC10 岩心的沉积物深部的 H_2S 主要富集于 SMI 界面（图 6-32），说明深部的硫源主要来自甲烷厌氧氧化过程。Jørgensen 等（2001）研究表明，富含甲烷的沉积物深部的甲烷厌氧氧化过程是深部 H_2S 的主要来源。可见，甲烷厌氧氧化过程对南海沉积物深部的黄铁矿的形成具有明显的控制作用。南海海底甲烷排气现象，为黄铁矿的形成营造了物质和还原环境两大因素，沉积物中黄铁矿异常，特别是高异常的情况，指示了海底甲烷排气的存在。

南海台西南海域出现的自生碳酸盐岩和自生黄铁矿，是海底存在甲烷排气活动的重要产物。当沉积物深部存在巨大的甲烷源时，大量甲烷将会自沉积物深部向海底迁移，而海水中 SO_4^{2-} 由于扩散作用沿沉积物孔隙下渗，两者在沉积物的一定深度范围形成交互带。在沉积物含氧量极低的厌氧地层里，甲烷氧化细菌和硫酸盐还原细菌的活动使得硫酸盐和甲烷互相消耗，使得硫酸盐含量快速降低到接近于 0，形成 SMI 界面。SMI 界面发生的甲烷厌氧氧化过程，形成大量的 HCO_3^- 和 HS^-。在向海底排溢的漫长演化过程中，HCO_3^- 逐渐在海底表面或沉积物中沉淀形成自生碳酸盐岩。而 HS^- 在沉积物扩散迁移的过程中，部分与沉积物中可利用的活性铁物质作用，经历复杂的形成—转变过程，最终转变为黄铁矿（图 7-6）。根据南海海底泄气地貌、沉积物中高含量的甲烷以及大量碳酸盐岩和

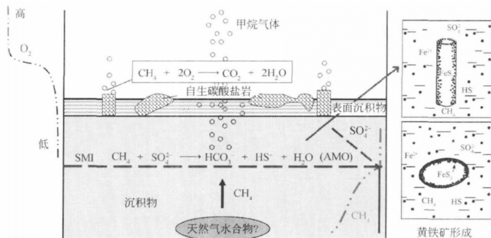


图 7-6 甲烷排气与自生碳酸盐岩、黄铁矿形成的关系示意图

？表示可能存在

黄铁矿判断，需要大量的甲烷来维持和形成台西南海域这种独特的成岩过程和生态活动，而这种大量的甲烷最有可能是来自于下伏天然气水合物稳定性平衡的分解过程。因此，南海台西南海域具有天然气水合物存在的各种地质征兆，预示了天然气水合物的存在。



第8章 主要结论和研究展望

8.1 主要结论

台西南海域作为南海天然气水合物成矿最有利的地区之一，以往的地球物理调查已经显示存在多处 BSR 特征（Chi et al.，1998；姚伯初，1998；McDonnell et al.，2000）。本书通过详细研究南海台西南海域沉积物（包括碳酸盐岩沉积）的化学组成、沉积物顶空气、岩石矿物学特点以及地球化学特征，从地质地球化学方面研究天然气水合物成矿指纹，更直接地寻求该海区天然气水合物成矿征兆。通过对台西南海域沉积物研究，获得了该海域有利于天然气水合物成藏的主要证据如下。

（1）沉积物主量和微量元素研究表明，南海台西南海域沉积物物质来源丰富，主要为陆源物质。华南大陆、台湾岛的陆源输入为台西南海域带来了丰富的有机质，浅表层有机碳的含量主要为 0.50% ~1.10%，平均为 0.65%；柱状沉积物 200cm 以下有机碳的含量主要为 0.50% ~1.91%，平均值在 0.58% 以上。该海域有机质含量达到了生物成因气源所需的有机质含量要求（大于 0.50%），并与全球天然气水合物区的有机质含量水平相当。

（2）南海台西南海域具有较高的沉积速率。全新世以来最低沉积速率均在 12cm/ka 之上，最高为 41.67cm/ka。其中 HD4、HD170、HD196A 和 HD319 岩心所处 1000 ~2000m 水深的范围沉积速率为台西南海域最高，平均为 34.5cm/ka；3000m 水深范围附近的沉积速率次之，平均为 18.38cm/ka。南海台西南海域与水合物脊、布莱克海台等天然气水合物区的沉积速率相近，属于沉积速率较高的沉积环境。高的沉积速率有利于封存大量有机质和造就厌氧环境，为甲烷的形成和富集提供丰富的物质基础和条件，有利于天然气水合物的形成和聚积。

（3）南海台西南海域沉积物岩心顶空气主要以甲烷为主，含极少量乙烷。顶空气烃类气体中甲烷占 99% 以上，表明沉积物中烃类气体主要为生物成因。台西南海域顶空气甲烷含量背景值为 20μL/kg。该海域 HD83、HD86V、HD109、

HD196A、HD200、HD319、GC10 等岩心甲烷含量大于背景值，它们在 400cm 深度之下存在甲烷极度正异常，最高含量达 7500μL/kg，预示了沉积物深部具有良好的甲烷生成能力。异常高的甲烷含量表明，南海台西南海域甲烷来源充足，该海域具有良好的天然气水合物成藏潜力。

（4）南海台西南海域沉积物中具有浅的硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化界面，HD109、HD170、HD196A、HD200、HD319、GC10 等岩心的 SMI 界面均在 1000cm 以内，完全落入全球天然气水合物区较浅的 SMI 界面（小于 2000cm）范围，显示了南海台西南部分区域存在强烈的甲烷排溢现象。强烈的甲烷排气是南海台西南海域沉积物岩心 SMI 界面向海底迁移的主要原因，表明该海域存在强烈的硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化过程。南海台西南海域沉积物中存在天然气水合物成藏的甲烷排气和强烈的硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化过程。

（5）南海台西南海域海底出露大量的自生碳酸盐岩，并伴生了大量白色的菌席、双壳类生物，沉积物表面呈现明显的麻坑等海底泄气地貌，直接显示了南海台西南海底冷泉排溢现象。出露的自生碳酸盐岩主要以结壳、烟囱的形式出现，结壳的裂隙或孔洞中常常充填有文石，该类岩石的碳酸盐矿物主要为文石、高镁方解石，少量白云石、铁白云石和菱铁矿。扫描电子显微镜下文石呈针状、长柱状、放射束状，高镁方解石呈颗粒状。碳酸盐岩具有极负的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值，主要为 －56. 88‰～－32. 83‰，大多数小于 －40‰，显示了生物甲烷成因碳源的特征；$\delta^{18}O_{PDB}$ 值为 2. 19‰～5. 05‰，主要在 4‰以上，显示富集 ^{18}O 的特征。台西南海域自生碳酸盐岩碳、氧同位素值组成与天然气水合物产区布莱克 996 站位、俄勒冈外海水合物脊以及鄂霍次克海等地的自生碳酸盐岩相近，均属于天然气水合物成藏环境甲烷成因的自生岩类，它们之间的同位素组成具有成因相似性。南海台西南海域自生碳酸盐岩与国外已获取天然气水合物实物的海域的同类岩石类似，皆为甲烷成因碳酸盐岩，并主要形成于海底表面的甲烷或冷泉渗漏口附近，是台西南海域天然气水合物成藏的指纹之一，记录了其分解和甲烷收支等信息。

（6）南海台西南海域沉积物岩心的自生黄铁矿含量背景值为 7. 5%（占分析质量分数），HD4、HD85、HD86V、HD109、HD196A、HD319、GC10 等岩心的黄铁矿含量明显高于背景值，并在岩心深部某一层位富集，黄铁矿含量均在 30% 以上，最大可达 69%，显示了异常高的黄铁矿含量；黄铁矿主要为长条状、圆粒状和充填有孔虫房室的外形，其中长条状比较常见，长度为 0. 10～6. 00mm，外直径大小比较均匀，集中在 0. 25～0. 30mm，颜色以灰黄色、褐黑色为主。各种形状的黄铁矿主要由微小的莓球粒单元堆积而成，显示黄铁矿是厌氧环境下形成的。深部黄铁矿的含量变化与甲烷变化趋势相似，并主要富集在 SMI 界面附近，表明甲烷厌氧氧化过程是深部黄铁矿形成的主要控制因素，甲烷厌氧氧化过

程产生的 H_2S 是深部黄铁矿形成的主要硫源。台西南海域沉积物岩心自生黄铁矿含量激增的现象，指示该海域存在强烈的甲烷排气和甲烷厌氧氧化。

（7）南海台西南海域沉积物中自生黄铁矿里存在纳米级石墨碳，结晶程度较低，与草莓状黄铁矿伴生在一起。石墨碳呈环状结构、纳米板状结构和和锥形结构。台西南海域沉积物富有机质和富甲烷环境中，强烈的硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化过程有利于低结晶度石墨碳的形成，它的形成更可能是底层甲烷流在向上排溢过程中，在已生成的纳米级草莓状黄铁矿微晶的催化作用下甲烷不完全氧化的结果。黄铁矿中纳米级低结晶度石墨碳的发现，可能指示了富含气相甲烷流体的存在，为深部天然气水合物成藏提供了佐证。

（8）南海台西南海域沉积物中自生黄铁矿硫同位素分馏较大。HD196A 站位的黄铁矿 $\delta^{34}S_{CDT}$ 的变化范围不大，为 －48.4‰～－27‰，平均为 －42.18‰，同位素分馏为 46‰～67.4‰；GC10 的黄铁矿 $\delta^{34}S_{CDT}$ 为 －36.7‰～－5.7‰，平均为 －17.56‰，硫同位素总分馏为 24.7‰～55.7‰。台西南海域两个黄铁矿含量异常站位 HD196A 和 GC10 的黄铁矿硫同位素分馏程度较大，与世界天然气水合物矿区的硫同位素分馏程度相当，这种分馏程度是在相对开放的环境下细菌硫酸盐还原的结果。台西南海域富甲烷环境中强烈的硫酸盐还原过程可能是产生这种分馏程度的因素之一。

（9）黄铁矿铁同位素首次应用于南海天然气水合物研究中，显示南海台西南海域富甲烷环境中 HD196A 的黄铁矿的 $\delta^{56}Fe$ 主要为 －0.81‰～－0.30‰，在纵向上变化幅度相当，与大陆火山岩的平均值相比（0±0.05‰）（Beard et al., 2003b），富集轻铁同位素。南海台西南海域富甲烷环境黄铁矿的 $\delta^{56}Fe$ 落在大陆架沉积物中黄铁矿的变化范围，与河流体系中的铁同位素组成也近似，而明显异于深海黄铁矿的铁同位素组成。黄铁矿偏负的 $\delta^{56}Fe$ 值反映台西南海域黄铁矿中的 Fe 是 DIR 产生的 Fe_{aq}^{2+} 和 BSR 产生的硫化物共同作用的结果，其中以 BSR 作用为主，沉积物深部甲烷流促使铁还原带中存在强烈的 BSR 过程。

（10）南海台西南海域沉积物中自生黄铁矿主要受硫酸盐还原—甲烷厌氧氧化过程控制。沉积物深部黄铁矿含量变化与甲烷－硫酸盐剖面存在联系，黄铁矿高含量主要出现在硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化带附近。甲烷含量高的沉积物深部，强烈的硫酸盐还原－甲烷厌氧氧化过程是黄铁矿形成所需硫源的主要供应途径。黄铁矿异常预示了南海台西南海域存在富甲烷环境，具有天然气水合物成藏的先决条件。

（11）沉积物的高沉积速率、高有机质含量、顶空气异常、甲烷成因自生碳酸盐岩、自生黄铁矿异常等与天然气水合物成藏环境密切相关的沉积征兆均出现

在南海台西南海域，充分显示该海域海底存在明显的冷泉或甲烷排气，是南海天然气水合物成藏的主要区域。因此，南海台西南海域存在天然气水合物的可能性极大，并主要集中在海域沉积速率较高的沉积环境中。

8.2 研究展望

总体说来，目前无论国内国外，对天然气水合物赋存区中的沉积物和自生矿物的研究主要集中在常规矿物学和地球化学方面，常用的方法主要有显微分析、X射线衍射分析、电子探针分析、扫描电镜分析和稳定同位素分析等，而对这些自生矿物的特征性矿物学和地球化学及其对天然气水合物的示踪意义，目前研究程度普遍不高。特别重要的是，从前人的研究可知，冷泉喷口中发生的自生矿物形成、矿物/流体界面反应、流体成分的改变和电子的转移、微生物代谢和催化作用等过程，多数是在纳米尺度上进行的，因此基本属于纳米地球化学的过程，采用常规的分析测试无法从根本上解释和回答许多重要的海底生物地球化学现象和问题，有必要在系统的海底实地采样和实验模拟基础上，采用高分辨透射电镜和同步辐射等先进的测试方法，辅以模拟实验，在纳米尺度上开展目前相对研究比较薄弱的海底冷泉喷口自生沉积物矿物学、地球化学和成矿机制研究，以期在前人研究基础上，取得更进一步新的认识。

此外，一些学者对天然气水合物形成中微生物的组成和作用进行了初步研究。例如：MacDonald等（2003）对美国墨西哥湾等冷泉最发育地区的生物群落、碳酸盐类岩石及其与天然气水合物的关系进行了较系统的研究（MacDonald et al.，2003；Boetius et al.，2000；Hinrichs et al.，1999；Orphan et al.，2001a），发现在冷泉的AMO反应中存在两种微生物类型（甲烷厌氧氧化细菌和硫酸盐还原细菌）。冷泉沉积物收集的微生物16SrRNA基因序列和碳同位素组成显示，与甲烷八叠球菌（*Methanosarcina*）有关的古菌是最重要的甲烷厌氧氧化细菌，它们可以产生与SRB伴生的醋酸和氢；Boetius等（2000）在冷泉喷口硫酸盐-甲烷过渡带上，识别出两种不同的产甲烷菌，特别是古菌ANME-1和ANME-2（Boetius et al.，2000；Hinrichs et al.，1999；Orphan et al.，2001a，b），前者一般与低流量冷泉喷口有关，而后者一般产于高流量喷口（Stadnitskaia et al.，2008）；李涛等（2008）对南海南部陆坡表层沉积物细菌和古菌多样性进行了探讨；管红香等（2008）以墨西哥湾GC238区冷泉为例，探讨了海底天然气水合物自生碳酸盐岩的微结构与石化微生物特征，但尚存在许多重要问题有待进一步研究。例如：海底冷泉活动区微生物的种群、丰度、分布及其时空变化规律；微生物在海底极端环境条件下生态系统的基本结构和特征；天然气水合物中的生物标志化合



物；微生物在自生矿物成矿过程中的主要作用及其鉴别标志；天然气水合物的微生物间接识别标志等。而这些问题的解决，需要加强国际合作，以及海洋地质学、微生物地质学、地球化学和矿物学等多学科间的学科交叉。

我国天然气水合物资源调查自 1999 年开始以来，对东沙群岛海域、西沙海槽区等区域天然气水合物赋存情况作了战略性的勘查，结果表明，我国南海海域具有许多天然气水合物远景区；2004 年广州海洋地质调查局与德国基尔大学海洋地质研究中心合作，在东沙海域获取了相当数量的碳酸盐岩类；2007 年 5 月 1 日凌晨，国土资源部中国地质调查局在中国南海北部成功钻获天然气水合物实物样品。另外广州海洋地质调查局自己独立开展调查也获得了大量的沉积物和天然气水合物有关的碳酸盐和硫化物等自生矿物样品。在现在已获得一定数量的南海海底沉积物和岩石样品的时候，全面开展南海天然气远景区自生矿物的纳米尺度矿物学、地球化学和微生物成矿机制等方面的工作，对进一步确立、证实和圈定我国海域天然气水合物赋存将有十分重要的意义。

参考文献

卞云华，汪品先，郑连福．1992. 南海北部晚第四纪浮游有孔虫的溶解作用旋回//业治铮，汪品先．南海晚第四纪古海洋学研究．青岛：中国海洋大学出版社．

陈多福，姚伯初，赵振华，等．2001. 南海珠江口和琼东南盆地天然气水合物形成和稳定分布的地球化学边界条件及其分布区．海洋地质与第四纪地质，21（4）：73-78.

陈芳，苏新，Nurnberg D，等．2006. 南海东沙海域末次冰期最盛期以来的沉积特征．海洋地质与第四纪地质，26（6）：9-17.

陈丽蓉．2008. 中国海沉积矿物学．北京：海洋出版社．

陈祈，王家生，李清，等．2007. 海洋天然气水合物系统硫同位素研究进展．现代地质，21（1）:111-115.

陈祈，王家生，魏清，等．2008. 综合大洋钻探计划 311 航次沉积物中自生黄铁矿及其硫稳定同位素研究．现代地质，22（3）：402-406.

陈荣坤．1994. 稳定氧碳同位素在碳酸盐岩成岩环境研究中的应用．沉积学报，12（4）：11-21.

初凤友，陈丽蓉，申顺喜，等．1994. 南黄海沉积物中自生黄铁矿的形态标型研究．海洋与湖沼，25（5）：461-467.

初凤友，陈丽蓉，申顺喜，等．1995. 南黄海自生黄铁矿成因及其环境指示意义．海洋与湖沼，26（3）：227-233.

冯有利，于立竟．2007. 新疆苏吉泉石墨矿床中的纳米石墨锥的结构表征．硅酸盐通报，26（1）:9-12.

冯有利，郑辙，郭延军，等．2004. 天然准纳米针状石墨的发现及其结构表征．新型炭材料，19（4）：309-311.

管红香，陈多福，Cathles L M. 2008. 墨西哥湾 GC238 区冷泉碳酸盐岩的微结构与石化微生物特征．沉积学报，26（1）：54-60.

韩舞鹰，等．1998. 南海海洋化学．北京：科学出版社．

黄永样，Suess E，吴能友．2005. 东沙海域东北天然气水合物存在的地质背景与证据．海峡两岸天然气水合物学术研讨会论文集．中国台湾台南：海峡两岸天然气水合物学术研讨会．

黄永样，Suess E，吴能友，等．2008. 南海北部陆坡甲烷和天然气水合物地质．北京：地质出版社．

蒋少涌．2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用．地学前缘，10（2）：269-278.

金庆焕，张光学，杨木壮．2006. 天然气水合物资源概论．北京：科学出版社．

李粹中．1989. 南海深水碳酸盐沉积作用．沉积学报，7（2）：35-43.

李津，朱祥坤，唐索寒．2008. 低温环境下铁同位素分馏的若干重要过程．岩石矿物学杂志，27（4）：305-316.

李涛，王鹏，汪品先．2008. 南海南部陆坡表层沉积物细菌和古菌多样性．微生物学报，48（3）:3232-329.

李志红，朱祥坤，唐索寒．2008. 鞍山—本溪地区条带状铁建造的铁同位素与稀土元素特征及其对成矿物质来源的指示．岩石矿物学杂志，27（4）：285-290.

梁金强，沙志彬，付少英，等．2005. 南海北部南海天然气水合物资源调查成果报告（2004年度），广州海洋地质调查局，内部报告．

刘晨晖．2008. 东太平洋水合物海岭自生矿物成因及意义．中国地质大学（北京）．

刘坚，陆红锋，廖志良，等．2005. 东沙海域浅层沉积物硫化物分布特征及与其天然气水合物的关系．地学前缘，12（3）：258-262.

刘昭蜀，赵焕庭，范时清，等．2002. 南海地质．北京：科学出版社．494-501.

卢振权，强祖基，吴必豪．2002. 利用卫星热红外遥感探测南海天然气水合物．地质学报，76（1）:100-107.

陆红锋，陈芳，廖志良，等．2007. 南海东北部HD196A岩心的自生条状黄铁矿．地质学报，81（4）：519-525.

陆红锋，陈芳，刘坚，等．2006. 南海北部神狐海区的自生碳酸盐岩烟囱——海底富烃流体活动的记录．地质论评，52（3）：352-357.

陆红锋，刘坚，陈芳，等．2005. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学和稳定同位素组成特征——天然气水合物存在的主要证据之一．地学前缘，12（3）：268-276.

罗谷风．1993. 结晶学导论．北京：地质出版社．

茆德俊，张兆华，王剑新，等．1994. 浙江石墨矿物学特征的初步研究．浙江大学学报（自然科学版），28（3）：323-330.

蒙义峰，翟裕生，崔彬，等．2002. 广西大瑶山—西大明山地区寒武纪黄铁矿成分标型特征．矿床地质，21：910-913.

蒲晓强，钟少军，于雯泉，等．2006. 南海北部陆坡NH-1孔沉积物中自生硫化物及其硫同位素对深部甲烷和水合物存在的指示．科学通报，51（24）：2874-2880.

钱建兴．1999. 晚第四纪以来南海古海洋学研究．北京：科学出版社

青长乐，牟树森．2001. 地球化学原理．北京：中国农业出版社．

石森，白冶．1999. 气体水合物的基本特征、形成条件及成因初探．矿物岩石，19（3）：100-104.

宋海斌，耿建华，Wang H K. 2001. 南海北部东沙海域天然气水合物的初步研究．地球物理学报，44（5）：668-694.

孙春岩，王宏语，牛滨华，等．2004. 西沙海槽研究区天然气水合物地球化学勘探．地球科学——中国地质大学学报，29（2）：135-140.

唐索寒，朱祥坤．2006. AGMP-1阴离子交换树脂元素分离方法研究．高校地质学报，12（3）：398-403.

唐索寒，朱祥坤，蔡俊军，等．2006. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法．岩矿测试，25（1）：5-8.

汪品先，1995. 十五万年来的南海．上海：同济大学出版社．
汪品先．1998. 西太平洋边缘海的冰期碳酸盐旋回．海洋地质与第四纪地质，18（1）：1-11.
汪品先，闵秋宝，卞云华，等．1986. 十三万年来南海北部陆坡的浮游有孔虫及古海洋学意义．地质学报，60（3）：215-225.
王登红，Sawlowicz Z. 1994. 黄铁矿微球丛及其发育：一种新的概念机制．地质地球化学，6：13-18.
王宏斌，黄永样，梁劲，等．2006. 南海北部陆坡坳隆断裂带中水合物赋存的温压场环境．现代地质，20（1）：103-108.
王宏斌，张光学，杨木壮，等．2003. 南海陆坡天然气水合物成藏的构造环境．海洋地质与第四纪地质，23（1）：81-86. .
王家生，Suess E. 2002. 天然气水合物伴生的沉积物碳、氧稳定同位素示踪．科学通报，47（15）：1172-1176.
王家生，Suess E，Rickert D. 2003. 东北太平洋天然气水合物伴生沉积物中自生石膏矿物．中国科学（D辑）：地球科学，33（5）：433-441.
邬黛黛．2008. 南海天然气水合物的早期成岩作用和地球化学特性研究．浙江大学．
吴必豪，张光学，祝有海，等．2003. 中国近海天然气水合物的研究进展．地学前缘，10（1）:177-189.
谢蕾，王家生，李清，等．2010. 南海北部神狐—东沙海域柱状样沉积物中自生矿物初步研究——以自生黄铁矿和石膏为例．上海：第一届深海研究与地球系统科学学术研讨会．
谢以萱．1981. 南海海底地形轮廓//中国科学院南海海洋研究所．南海海洋科学集刊．第2集．北京：科学出版社．
杨盛渊．2003. 南海中新世晚期以来的沉积环境变迁．中国台湾：台湾中山大学．
杨涛，薛紫晨，杨竞红，等．2003. 南海北部地区海洋沉积物中孔隙水的氢、氧同位素组成特征．地球学报，24（6）：511-514.
杨耀民，石学法，刘季花，等．2006. 海洋环境Fe同位素地球化学研究进展．地球科学进展，21（11）：1171-1179.
姚伯初．1998. 南海北部陆缘天然气水合物初探．海洋地质与第四纪地质，18（4）：11-18.
张光学，陈邦彦．2000. 南海甲烷水合物资源研究与找矿前景．海洋地质，12（3）：1-9.
张光学，黄永样，陈邦彦．2003. 海域天然气水合物地震学．北京：海洋出版社．
张光学，黄永样，祝有海，等．2002. 南海天然气水合物的成矿远景．海洋地质与第四纪地质，22（1）：75-87.
张美，孙晓明，芦阳，等．2011. 南海台西南盆地自生管状黄铁矿矿物学及其对天然气水合物示踪意义．矿床地质，30（4）：725-734.
赵其渊．1989. 海洋地球化学．北京：地质出版社．
赵省民，吴必豪，王亚平，等．2000. 海底天然气水合物赋存的间接识别标志．地球科学—中国地质大学学报，25（6）：624-628.
郑连福，郭育廷，Winn K，等．1993. 南海北部晚第四纪碳酸盐旋回及其地层学意义//郑连



福，陈文斌．南海海洋沉积作用过程与地球化学研究．北京：海洋出版社．

朱祥坤，李志红，唐索寒，等．2008a．早前寒武纪硫铁矿矿床 Fe 同位素特征及其地质意义——以山东石河庄和河北大川为例．岩石矿物学杂志，27（5）：429-434.

朱祥坤，李志红，赵新苗，等．2008b．铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成．岩石矿物学杂志，27（4）：263-272.

祝有海，张光学，卢振权，等．2001．南海天然气水合物成矿条件与找矿前景．石油学报，22（5）：6-10.

Aharon P，Fu B. 2000. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico. Geochimica et Cosmochimica Acta，64（2）：233-246.

Aharon P，Fu B. 2003. Sulfur and oxygen isotopes of coeval sulfate-sulfide in pore fluids of cold seep sediments with sharp redox gradients. Chemical Geology，195（1～4）：201-218.

Aharon P，Schwarcz H P，Roberts H H. 1997. Radiometric dating of submarine hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico. Geological Society of America Bulletin，109（5）：568-579.

Aloisi G，Pierre C，Rouchy J M，et al. 2000. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation. Earth and Planetary Science Letters，184（1）：321-338.

Althaus E，Walther J，Holl A. 1995. Das kontinentale Tiefbohrprogramm and die Fluidforschung. Geowissenschaften，13：147-153.

Anbar A D. 2004. Iron stable isotopes：beyond biosignatures. Earth and Planetary Science Letter，217：223-236.

Anbar A D，Roe J E，Barling J，et al. 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. Science，288（5463）：126-128.

Anbar A D，Rouxel O. 2007. Metal stable isotopes in paleoceanography. Annual Review of Earth and Planetary Sciences，35：717-746.

Anderson T F，Arthur M A. 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. Society of Economic Paleontologists and Mineralogist Short Course，10：1-151.

Archer C，Vance D. 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for archean microbial Fe（Ⅲ）and sulfate reduction. Geology，34（3）：153-156.

Arrhenius G. 1952. Sediment Cores from the East Pacific//Pettersson H. Reports of Sweden Deep-Sea Expedition，1947-1948. sweden：the Swedish Natural Science Research Council.

Arthur M A，Dean W E，Glenn C R，et al. 1993. Origin of Authigenic Carbonate and Phosphate Crusts on the Upper Continental Slope of Peru. Abstracts of AGU Fall Meeting. San Francisco：AGU Fall Meeting.

Balci N，Bullen T D，Witte-Lien K，et al. 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe（Ⅱ）oxidation and Fe（Ⅲ）precipitation. Geochimica et Cosmochimica Acta，70（3）：

622-639.

Barnard A S , Russo S P. 2009. Morphological stability of pyrite FeS_2 nanocrystals in water. The Journal of Physical Chemistry C, 113 (14): 5376-5380.

Barnes R O, Goldberg E D. 1976. Methane production and consumption in anaerobic marine sediments. Geology, 4 (5): 297-300.

Barry J P, Greene H G, Orange D L, et al. 1996. Biologic and geologic characteristics of cold seeps in Monterey Bay, California. Deep-Sea Research I , 43 (11 ~12): 1739-1762.

Beard B L , Johnson C M. 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunarmaterial . Geochimica et Cosmochim ica Acta, 63 (1 ~12): 1653-1660.

Beard B L , Johnson C M. 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 55 (1): 319-357.

Beard B L, Johnson C M, Von Damm K L, et al. 2003a. Isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated earth oceans. Geology, 31 (7): 629-632.

Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, et al. 2003b. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. Chemical Geology, 195 (1 ~4): 87-117.

Bender M L, Heggie D T. 1984. Fate of organic carbon reaching the deep seafloor: a status report. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (5): 977-986.

Bergquist B, Boyle E. 2002. Iron isotopic composition of Amazon River. EOS, Transactions, American Geophysical Union, 83: 12-29.

Bergquist B , Boyle E. 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. Earth and Planetary Science Letters, 248 (1 ~2): 54-68.

Berner R A. 1974. Iron sulfides in Pleistocene deep Black Sea sediments and their palo-oceanographic significance//Degens E T, Ross D A. The Black Sea-Geology, Chemistry and Biology. American Association of Petroleum Geologists , Memoir 20: 524-531.

Berner R A. 1978. Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. Earth and Planetary Science Letters, 37 (3): 492-498.

Berner R A. 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. American Journal of Science, 282 (4): 451-473.

Berner R A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (4):605-615.

Berner R A. 1985. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A315 (1531): 25-38.

Berner U, Faber E. 1992. Hydrocarbon Gases in Surface Sediments of the South China Sea//Jin X H, Kudrass R, Pautot G. Marine geology and geophysics of the South China Sea. Beijing: Ocean Press.

Bühring C, Sarnthein M, Erlenkeuser H. 2004. Toward a High Resolution Stable Isotope Stratigraphy of the Last 1. 1 m. y. : Site 1144, South China Sea//Prell W L, Wang P, Blum P, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 184: 1-29.



Blount C W. 1977. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300° C and 1400 bars. American Mineralogist, 62 (9 ~ 10): 942-957.

Boenik W, Haenel H , Zander M. 1990. Structural features and mesophase formation of coal-tar pitch fractions obtained by preparative size exclusion chromatography. Fuel, 69 (10): 1226-1232.

Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, et al. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. Nature, 407 (6804): 623-626.

Bohrmann G, Greinert J, Suess E, et al. 1998. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. Geology, 26 (7): 647-650.

Bohrmann G, Heeschen K, Jung C, et al. 2002a. Widespread fluid expulsion along the seafloor of the Costa Rica convergent margin. Terra Nova, 14 (2): 69-79.

Bohrmann G, Suess E, Greinert J, et al. 2002b. Gas Hydrate Carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Convergent Margin: Indicators of Near-seafloor Clathrate Deposits. Yokohama: Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates.

Bonev I K, Reiche M, Marinov M. 1985. Morphology, perfection and growth of natural pyrite whiskers and thin platelets. Physics and Chemistry of Minerals, 12 (4): 223-232.

Boning P, Brumsack H J, Böttcher M E, et al. 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. Geo chimica et Cosmochimica Acta, 68 (21): 4429-4451.

Bornhold B D, Prior D B. 1989. Sediment blocks on the sea floor in British Columbia fjords. Geo-Marine Letters, 9 (3): 135-144.

Borowski W S. 1998. Pore-water sulfate concentration gradients, isotopic compositions, and diagenetic processes overlying continental margin, methane-rich sediments associated with gas hydrates. University of North Carolina at Chapel 1Hill

Borowski W S, Hoehler T M, Alperin M J, et al. 2000. Significance of Anaerobic Methane Oxidation in Methane-rich Sediments Overlying the Blake Ridge Gas Hydrates//Paull C K, Matsumoto R, Wallace PJ, et al. Proceedings of the ocean drilling program, scientific results, 164: 87-99.

Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. 1996. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. Geology, 24 (7): 655-658.

Borowski W S, Paull C K, Ussler III W. 1999. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. Marine Geology, 159 (1 ~4): 131-154.

Boudreau B P, Westrich J T. 1984. The dependence of bacterial sulfate reduction on sulfate concentration in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (12): 2503-2516.

Boyle E A. 1983. Manganese carbonate overgrowths on foraminifera tests. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47 (10): 1815-1819.

Brock K J, Slater L D. 1978. Epitaxial marcasite on pyrite from Rensselaer, Indiana. American Mineralogist, 63 (1 ~2): 210-212.

Brooks J M, Barnard D A, Wiesenburg D A, et al. 1983. Molecular and isotopic compositions of hy-

drocarbons at Site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 76. Initial reports, Deep Sea Drilling Project, 76: 377-389.

Brooks J M, Cox H B, Bryant W R, et al. 1986. Association of gas hydrates and oil seepage in the Gulf of Mexico. Organic Geochemistry, 10 (1~3): 221-234.

Brooks J M, Field M E, Kennicutt M C. 1991. Observations of gas hydrates in marine sediments, offshore northern California. Marine Geology, 96 (1~2): 103-109.

Brooks J M, Jeffrey A W A, McDonald T J, et al. 1985. Geochemistry of Hydrate Gas and Water from Site 570, Deep Sea Drilling Project Leg 84. Initial reports, Deep Sea Drilling Project, 84: 699-703.

Brooks J M, Kennicutt M C, Fay R R, et al. 1984. Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico. Science, 225 (4660): 409-411.

Brostigen G, Kjekshus A. 1970. On the relationships between the structure types pyrite, marcasite, and arsenopyrite. Acta Chemica Scandinavica, 24 (8): 2983-2992.

Böttcher M E, Lepland A. 2000. Biogeochemistry of sulphur in a sediment core from the west-central Baltic Sea: Evidence from stable isotopes and pyrite textures. Journal of Marine Systems, 25 (3~4): 299-312.

Böttcher M E, Smock A M, Cypionka H. 1998. Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron (Ⅱ) and manganese (Ⅱ) sulfide at room temperature. Chemical Geology, 146 (3-4): 127-134.

Bugge T, Befring S, Belderson R H, et al. 1987. A giant three-stage submarine slide off Norway. Geo-Marine Letters, 7 (4): 191-198.

Bullen T D, White A F, Childs C W, et al. 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. Geology, 29 (8): 699-702.

Bulter I B, Archer C, Vance D, et al. 2005. Fe isotopes fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution . Earth and Planetary Science Letters, 236 (1~2): 230-242.

Butler I B, Rickard D. 2000. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (Ⅱ) monosulfide by hydrogen sulphide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (15): 2665-2672.

Calvert S E, Karlin R E. 1991. Relationships between sulfur, organic carbon, and iron in the modern sediments of the Black Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55 (9): 2483-2490.

Calvert S E, Thode H G, Yeung D, et al. 1996. A stable isotope study of pyrite formation in the Late Pleistocene and Holocene sediments of the Black Sea. Geochimica et Cosmochimrca Acta, 60 (7): 1261-1270.

Canfield D E. 1989. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. Deep Sea Research, 36: 121-138.

Canfield D E. 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 (7): 1117-1124.

Canfield D E, Jørgensen B B, Fossing H, et al. 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three

continental margin sediments. Marine Geology, 113 (1~2): 27-40.

Canfield D E, Thamdrup B. 1994. The production of S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. Science, 266 (5193): 1973-1975.

Carpenter G. 1981. Coincident sediment slump/clathrate complexes on the U. S. Atlantic continental slope. Geo-Marine Letters, 1 (1): 29-32.

Chafetz H S, Folk R L. 1984. Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. Journal of Sedimentary Petrology, 54 (1): 289-316.

Chen D F, Feng D, Su Z, et al. 2006. Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site. Materials Science and Engineering, C26 (4): 602-605.

Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, et al. 2005. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea. Marine and Petroleum Geology, 22 (5): 613-621.

Cheng W B, Lee C S, Liu C S, et al. 2006. Velocity structure in marine sediments with gas hydrate reflectors in offshore SW Taiwan, from OBS data tomography. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 17 (4): 739-756.

Chi W C, Donald L R, Liu C S, et al. 1998. Distribution of the bottom simulating reflector in the offshoreTaiwan collision zone. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 9 (4): 779-794.

Chuey J M, Rea D R, Pisias N G. 1987. Late pleistocene paleoclimatelogy of the central equatorial Pacific, a quantitative record of eolian and carbonate deposition. Quaternary Research, 28: 323-339.

Claypool G E, Kvenvolden K A. 1983. Methane and other hydrocarbon gases in marine sediments. Annaul Review of Earth Planetary Science, 11: 299-327.

Clayton C. 1992. Source Volumetrics of Biogenic Gas Generation//Vially R. Bacterial Gas. Paris: Editions Technip.

Cranston R E. 1999. Pore-water geochemistry, JAPEX/JNOC/GNC Mallik 2L-38 gas hydrate research well. Geological Survey of Canada Bulletin, 544: 165-175.

Croal L R, Johnson C M, Beard B L, et al. 2004. Iron isotope fractionation by Fe (Ⅱ) -oxidizing photoautotrophic bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (6): 1227-1242.

Dahlmann A, de Lange G J. 2003. Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160. Earth and Planetary Science Letters, 212 (3): 377-391.

Dallimore S R, Uchida T, Collett T S. 1999. Scientific results from JAPEX/JNOC/GCS Mallik 2L-38 gas hydrate research well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. Geological Survey of Canada Bulletin, 544: 1-403.

Dauphas N, Rouxel O. 2006. Mass spectrometry and natural variations in iron isotopes. Mass Spectrometry Reviews, 25 (4): 515-550.

Dauphas N, van Zuilen M, Wadhwa M, et al. 2004. Clues from Fe isotope variations on the origin of Early Archean BIFs from Greenland. Science, 306 (5704): 2077-2080.

Devol A H, Anderson J J, Kuivila K M, et al. 1984. A model for coupled sulfate reduction and methane oxidation in the sediments of Saanich Inlet. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (5): 993-1004.

Deyhle A, Kopf A, Eisenhauer A. 2001. Boron systematics of authigenic carbonates: a new approach to identify fluid processes in accretionary prisms. Earth and Planetary Science Letters, 187 (1~2): 191-205.

Diaconescu C C, Kieckhefer R M, Knapp J H. 2001. Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin, Azerbaijan. Marine and Petroleum Geology, 18 (2): 209-221.

Dickens G R. 2001. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir. Geochimica et cosmochimica Acta, 65 (4): 529-543.

Dickens G R, Paull C K, Wallace P, et al. 1997. Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas-hydrate reservoir. Nature, 385 (6615): 426-428.

Diessel C F K, Offler R. 1975. Change in physical properties of coalified and graphitised phytoclasts with grade of metamorphism. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 1: 11-27.

Dillon W P, Danforth W W, Hutchinson D R, et al. 1998. Evidence for Faulting Related to Dissociation of Gas Hydrate and Release of Methane off the Southeastern United States//Henriet J P, Mienert J. Gas hydrates: relevance to world margin stability and climate change. Geological Society Special Publication, 137 (1): 293-302.

Dimroth E. 1981. Labrodor Geosyncline: Type Example of Early Proterozoic Cratonic Reactivation//Kroner A. Precambrian Plate Tectonics. Amsterdam: Elsevier.

Dissanayake C, Chandrajith R, Boudou J. 2000. Biogenic graphite as a Potential geomarker- application to continental reconstructions of Pan-African Gondwana Terrains. Gondwana Research, 3 (3): 405-413.

Dodony I, Posfai M, Buseck P R. 1996. Structural relation ship between pyrite and marcasite. American Mineralogist, 81 (1~2): 119-125.

Donnay G, Donnay J D H, Iijima S. 1977. A high-resolution electron micrograph of the twin boundary in pyrite. Acta Crystallographica, A33 (4): 622-626.

Druckman Y. 1981. Subrecent Mangnese-bearing Stromatolites along Shorelines of the Dead Sea in Phaneroaoic Stromatolites//Monty C. Phanerozoic Stromatolites. Berlin: Springer-Verlag: 197-208.

Dymond J, Suess E, Lyle M. 1992. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. Paleoceanography, 7 (2): 163-181.

Esikov A D, Pashkina V I. 1990. A study of the process of joint formation of methane gas-hydrate and authigenic carbonates in bottom sediments in the sea of Okhotsk. Natural Geophysics, 4 (1): 135-141.

Fantle M S, DePaolo D J. 2002. The isotopic composition of continental iron and implications for the



global Fe cycle. EOS, Transactions, American Geophysical Union, 83: 1220-1234.

Farrell J W, Prell W L. 1989. Climatic change and $CaCO_3$ preservation: an 800 000 year bathymetric reconstruction from the central equatorial Pacific ocean. Paleoceanography, 4 (4): 447-466.

Faure G. 1986. Principles of Isotope Geology. New York: John Wiley&Sons .

Fleet M E. 1970. Structural aspects of the marcasite- pyrite transformation. Canadian Mineralogist, 10 (2):225-231.

Froelich P N, Arthur M A. , Burnett W C, et al. 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru margin sediments: phosphorite precipitation. Marine Geology, 80 (3~4): 309-343.

Frost B R. 1979. Mineral equilibria involving mixed-volatiles in a C-O-H fluid phase. The stabilities of graphite and siderite. American Journal of Science, 279 (9): 1033-1059.

Fyfe W S. 1997. Deep fluids and volatile recycling: crust to mantle. Tectonophysics, 275 (1~3): 243-251.

Gait R I, Dumka D. 1986. Morphology of pyrite from the Nanisivik Mine, Baffin Island, Northwest Territories. Canadian Mineralogist, 24 (4): 685-688.

Ginsburg G D. 1998. Gas Hydrate Accumulation in Deep-water Marine Dediments//Henriet J P, Mienert J. Gas hydrate: Relevance to world margin stability and climate change. Geological society, London, 137 (1): 51-62.

Ginsburg G D, Guseynov R A, Dadashev A A, et al. 1992. Gas hydrates of the southern Caspian. International Geology Review, 43: 765-782.

Ginsburg G D, Kremlev A N, Grigor' ev M N, et al. 1990. Filtrogenic gas hydrates in the Black Sea (Twenty-first voyage of the research vessel Evpatoriya) . Geologiya I Geofizika, 31 (3): 10-19.

Ginsburg G D, Milkov A V, Soloviev V A, et al. 1999. Gas hydrate accumulation at the Haakon-Mosby mud volcano. Geo-marine Letters, 19 (1~2): 57-67.

Ginsburg G D, Soloviev V A. 1994. Submarine Gas Hydrate. St Petersburg: Vniio Keangeologiya.

Ginsburg G D, Soloviev V A. 1997. Methane migration within the submarine gas hydrate stability zone under deep-water conditions. Marine Geology, 137 (1~2): 49-57.

Ginsburg G D, Soloviev V A, Cranston R E, et al. 1993. Gas hydrates from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. Geo-marine Letters, 13 (1): 41-48.

Gogotsi Y, Naguib N, Libera J A. 2002. In situ chemical experiments in carbon nanotubes. Chemical Physics Letters, 365 (3~4): 354-360.

Goldhaber M B. 2003. Sulfur-rich Sediments//Mackenzie F T. Treatise on Geochemistry: Elsevier- Pergamon (Oxford, UK), 7: 257-288.

Goldhaber M B, Kaplan I R. 1975. Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. Soil Science, 119 (1): 42-55.

Goodman M A. 1980. Insitu Gas Hydrates: Past Experience and Exploitation Concepts. Rockville: Proceedings 1st International Gas Research Conference.

Gornitz V, Fung I. 1994. Potential distribution of methane hydrates in the world' s ocean. Global Bio-

geochemical Cycles, 8 (3): 335-347.

Greinert J, Bohrmann G, Elvert M. 2002a. Stromatolitic fabric of authigenic carbonate crusts: result of anaerobic methane oxidation at cold seeps in 4850m water depth. International Journal of Earth Sciences, 91 (4): 698-711.

Greinert J, Bohrmann G, Suess E. 2001. Gas Hydrate-associated Carbonates and Methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, Distribution, and Origin of Authigenic Lithologies//Paull C K, Dillon W P. Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Washington D. C.: American Geophysical Union.

Greinert J, Bollwerk S M, Derkachev A, et al. 2002. Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites. Earth and Planetary Science Letters, 203 (1): 165-180.

Greinert J, Derkachev A. 2004. Glendonites and methane-derived Mg-calcites in the Sea of Okhotsk, Eastern Siberia: implications of a venting-related ikaite/glendonite formation. Marine Geology, 204 (1~2): 129-144.

Gromet L P, Dymek R F, Haskin L A, et al. 1984. The "North American Shale Composites": its compilation, major and trace element characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (12): 2469-2482.

Habicht K S, Canfield D E. 1997. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments . Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (24): 5351-5361.

Habicht K S , Canfield D E. 2001. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. Geology, 29 (6): 555-558.

Habicht K S, Canfield D E , Rethmeier J. 1998. Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. Geochim. Cosmochim. Acta, 62: 2585-2595.

Habicht K S, Gade M, Thamdrup B, et al. 2002. Calibration of sulfate levels in the archean ocean. Science, 298 (5602): 2372-2374.

Harrison A G , Thode H G. 1958. Mechanisms of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. Faraday Society Transactions, 54 (1): 84-92.

Harvey L D D, Huang Z. 1995. Evaluation of the potential impact of methane clathrate destabilization on future global warming. Journal of Geophysical Research, 100 (D20): 2905-2926.

Hathaway J C, Degens E I. 1969. Methane derived marine carbonate of pleistocene age. Science, 165 (3894): 690-692.

Haug G H, Gunther D, Peterson L C, et al. 2003. Climate and the collapse of Maya Civilization. Science, 299 (5613): 1731-1735.

Hays J D, Saita T, Opdyke N D, et al. 1969. Pliocene-Pleistocene sediments of the equatorial Pacific: their paleomagnetic, biostratigraphic, and climatic record. Bulletin of Geological Society America, 80 (8): 689-694.

Henrichs S M, Reeburgh W S. 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter:

rates and role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. Geomicrobiology Journal, 5 (3 ~4): 191-237.

Hensen C, Zabel M, Pfeifer K, et al. 2004. Control of sulfate porewater p rofiles by sedimentary events and the significance of anaerobic oxidation ofmethane for the burial of sulfur in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (9): 2081-2093.

Hesse R, Harrison W E. 1981. Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. Earth and planetary Science Letters, 55 (3): 453-462.

Hesse R, Lebel J, Gieskes J M. 1985. Interstitial water chemistry of gas-hydrate-bearing sections on the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84. Initial Reports, Deep Sea Drilling Project, 84: 727-736.

Hinrichs K U, Boetius A. 2002. The Anaerobic Oxidation of Methane: New Insights in Microbial Ecology and Biogeochemistry//Wefer G, Billett D, Hebbeln D, et al. Ocean Margin Systems. Berlin: Springer-Verlag.

Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. 1999. Methane-consuming archaebacteria in marine sediments. Nature, 398: 802-805.

Holbrook W S, Hoskins H, Wood W T, et al. 1996. Methane hydrate and free gas on the Blake Ridge from vertical seismic profiling. Science, 273 (5283): 1840-1843.

Holloway J R. 1984. Graphite-CH_4-H_2O-CO_2 equilibria at low-grade metamorphic conditions. Geology, 12 (8): 455-458.

Hudson J C, Anderson T F. 1989. Ocean Temperatures and Isotopic Compositions through Time// Clarkson E N K, Curry G B, Rolfe W D I. Environments and Physiology of Fossil Organisms: Royal Society of Edinburgh Transaction, Earth Sciences, 80: 183-192.

Icopini G A, Anbar A D, Ruebush S S, et al. 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: the importance of adsorption. Geology, 32 (3): 205-208.

Iversen N, Jørgensen B B. 1985. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from the Kattegat and Skagerrack (Denmark). Limnology and Oceanography, 30 (5): 944-955.

Jansen E S, Befring S, Bugge T, et al. 1987. Large submarine slides on the Norwegian continental margin: sediments, transport and timing. Marine Geology, 78 (1-2): 77-107.

Jaszczak J, Dimovski S, Hackney S A, et al. 2007. Micro- and nano-scale graphite cones and tubes from hackman valley, Kola peninsula, Russia. Canadian Mineralogist, 45 (2): 379-389.

Jaszczak J, Robinson G W, Dimovski S, et al. 2003. Naturally occurring graphite cones. Carbon, 41 (11): 2085-2092.

Jenden P D, Gieskes J M. 1983. Chemical and Isotopic Composition of Interstitial Water from Deep Sea Drilling Project Site 533 and 534. Initial Reports, Deep Sea Drilling Project, 76: 453-461.

Jiang S, Yang J, Ling H, et al. 2004. Search for gas hydrates in the South China Sea: a geochemical

approach. Marine Geology & Quaternary Geology, 24 (3): 103-109.

Jin C, Wang J. 2002. A preliminary study of the gas hydrate stability zone in the South China Sea. Acta Geologica Sinica, 76 (4): 423-428.

Johnson C M, Beard B L. 2006. Fe isotopes: an emerging technique in understanding modern and ancient biogeochemical cycles. GSA Today, 16: 4-10.

Johnson C M , Beard B L. 2005. Biogeochemical cycling of iron isotope. Science, 309 (5737): 1025-1027.

Johnson C M, Beard B L , Roden E E. 2008. The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient earth. Annual Review of Earth Planetary Sciences, 36: 457-493.

Johnson C M, Beard B L, Roden E E, et al. 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 55 (1): 359-408.

Johnson K S, Gordon R M , Coale K H. 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? Marine Chemistry, 57 (3~4): 137-161.

Joye S B, Boetius A, Orcutt B N, et al. 2004. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. Chemical Geology, 205 (3~4): 219-238.

Jørgensen B B. 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43 (3): 363-374.

Jørgensen B B. 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulfate reduction. Nature, 296 (5858): 643-645.

Jørgensen B B, Bottcher M E, Luschen H, et al. 2004. Anaerobic methane oxidation and a deep H_2S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (9): 2095-2118.

Jørgensen B B, Weber A, Zopfi J. 2001. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. Deep-Sea Research, 48 (9): 2097-2120.

Jørgensen N O. 1992. Methane-drived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegat, Denmark: Geochemical and geological evidence. Marine Geology, 103 (1~3): 1-13.

Judd A G, Hovland M, Dimitrov L I, et al. 2002. The geological methane budget at Continental Margins and its influence on climate change. Geofluids, 2 (2): 109-126.

Kaplan I R , Rittenberg S C. 1964. Microbiological fractionation of sulfur isotopes. Journal of General Microbiology, 34 (2): 195-212.

Kastner M, Kenvolden K A, Lorenson T D. 1998. Chemistry, isotopic composition, and origin of a methane-hydrogen sulfide hydrate at the Cascadia subduction zone. Earth and Planetary Science Letters, 156 (3~4): 173-183.

Kayen R E, Lee H J. 1991. Pleistocene slope instability of gas hydrate-laden sediment on the Beaufort Sea margin. Marine Georesources & Geotechnology, 10 (1~2): 125-141.

Kinoshita M, Yamano M, Makita S. 1991. High heat flow anomaly around Hatsushima biological community in the western Sagami Bay, Japan. Journal of Physics of the Earth, 39 (4): 553-571.



Kohn M J, Riciputi L R, Stakes D, et al. 1998. Sulfur isotope variability in biogenic pyrite: reflections of heterogeneous bacterial colonization? American mineralogist, 83 (1 ~ 12): 1454-1468.

Kulm L D, Suess E. 1990. Relationship between carbonate deposits and fluid venting: oregon accretionary prism. Journal of Geophysical Research, 95 (B6): 8899-8915.

Kulm L D, Suess E, Moore J C, et al. 1986. Oregon subduction zone: Venting, fauna, and carbonates. Science, 231 (4738): 561-566.

Kus' min M I, Kalmychkov G V, Geletii R F, et al. 1998. The first find of gas-hydrates in the sedimentary rocks of Lake Baikal. Doklady Akademii Nauk, 362: 541-543 (Translation in Doklady Earth Sciences, 362: 1029-1031) .

Kvenvolden K A. 1985. Comparison of marine gas hydrate in sediments of an active and passive continental margin. Marine and Petroleum Geology, 2 (1): 65-70.

Kvenvolden K A. 1988. Methane hydrate—a major reservoir of carbon in the shallow geosphere. Chemical Geology, 71 (1 ~3): 41-51.

Kvenvolden K A. 1993. Gas hydrates—geological perspective and global change. Reviews of Geophysics, 31 (2): 173- 187.

Kvenvolden K A. 1995. A review of the geochemistry of methane in natural Gas hydrate. Organic Geochemistry, 23 (11 ~ 12): 997-1008.

Kvenvolden K A. 1999. Potential effects of gas hydrate on human welfare. Proceedings of the National Academy of Sciences (USA), 96 (7): 3420-3426.

Kvenvolden K A, Barnard L A. 1983. Gas hydrates of the Blake Outer Ridge, Site 533, Deep Sea Drilling Project Leg 76. Initial Reports, Deep Sea Drilling Project, 76: 353-365.

Kvenvolden K A, Claypool G E, Threlkeld C N, et al. 1984. Geochemistry of a naturally occurring massive marine gas hydrate. Organic Geochemistry, 6: 703-713.

Kvenvolden K A, Kastner M. 1990. Gas Hydrates of the Peruvian Outer Continental Margin//Suess E, von Huene R, et al. Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results, 112: 517-526.

Kvenvolden K A, Lorenson T D. 2001. The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate//Paull C K, Dillon W P. Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Washington D. C.: American Geophysical Union.

Kvenvolden K A, McDonald T J. 1985. Gas hydrates of the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84. Initial Reports, Deep Sea Drilling Project, 84: 667-682.

Langseth M G, Westbrook G K, Hobart M A. 1988. Geophysical survey of a mud volcano seaward of the Barbados Ridge accretionary complex. Journal of Geophysical Research, 93 (B2): 1049-1061.

Lee C J, Park J, Yu J. 2002. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. Chemical physics letters, 360 (3 ~4): 250-255.

Lein A, Vogt P, Crane K, et al. 1999. Chemical and isotopic evidence for the nature of the fluid in CH_4-containing sediments of the Haakon-Mosby mud volcano. Geo-marine Letters, 19 (1 ~2): 76-83.

Lein A Y. 2004. Authigenic carbonate formation in the ocean. Lithology and Mineral Resources, 39 (1):1-30.

Le Pichon X., Foucher J P, Boulegue J, et al. 1990. Mud volcano field seaward of of the Barbados Ridge accretionary complex: A submersible survey. Journal of Geophysical Research, 95 (B6): 8931-8943.

Le Pichon X, Iiyama T, Chamley H, et al. 1987. Nankai Trough and the fossil Shikoku Ridge: results of Box 6 Kaiko survey. Earth and Planetary Science Letters, 83 (1~4): 186-198.

Leventhal J S. 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47 (1): 133-137.

Lin S, Huang K M, Chen S K. 2000. Organic carbon deposition and its control on iron sulfide formation of the southern East China Sea continental shelf sediments. Continental Shelf Research, 20 (4~5): 619-635.

Liu T S. 1988. Loess in China. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 224.

Li Y H, Teraoka H, Yang T S, et al. 1984. The elemental composition of suspended particles from the Yellow and Yangtze rivers, Geochimica et Cosmochimica Acta, 48 (8): 1561-1564.

Lorenson T D, Collett T S. 2000. Gas Content and Composition of Gas Hydrate from Sediments of the Southeastern North American Continental Margin//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 37-46.

Lorenson T D, Whiticar M J, Waseda A, et al. 1999. Gas composition and isotopic geochemistry of Mallik 2L-38 Gas hydrate research well. Geological Survey of Canada Bulletin, 544: 143-163.

Lovley D R. 1997. Microbial Fe (Ⅲ) reduction in subsurface environments. FEMS Microbiology Reviews, 20: 305-313.

Lovley D R, Phillips E J P. 1987. Competitive mechanism for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. Applied and Environmental Microbiology, 53 (11): 2636-2641.

Ludmann T, Wong H K. 2003. Characteristics of gas hydrate occurrences associated with mud diapirism and gas escape structures in the northwestern Sea of Okhotsk. Marine Geology, 201 (4): 269-286.

Luff R, Wallmann K. 2003. Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydrate-bearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: numerical modeling and mass balances. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (18): 3403-3421.

Lu H, Matsumoto R, Watanabe Y, 2000. Data report: Major Element Geochemisrty of the Sediments from Site 997, Blake Ridge, Western Atlantic//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 147-179.

Luque F J, Ortega L, Barrenechea J F, et al. 2009. Deposition of highly crystalline graphite from moderate temperature fluids. Geology, 37 (3): 275-278.

Luque F J, Pasteris D J, Wopenka B, et al. 1998. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation. American Journal of Science, 298 (6): 471-498.



Luque F J, Rodas M. 1999. Constraints on graphite crystallinity in some Spanish fluid deposited occurrences from different geologic settings. Mineralium Deposita, 34 (2): 215-219.

Luther G W. 1991. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55 (10): 2839-2849.

MacDonald G T. 1990. Role of methane clathrates in past and future climates. Climate Change, 16 (3): 247-281.

MacDonald I R, Sager W W, Peccini M B. 2003. Gas hudrate and chemosynthetic biota in mounded bathymetry at mid-slope hydrocarbon seeps, Northern Gulf of Mexico. Marine Geology, 198 (1 ~ 2): 133-158.

Makogon Y F. 1997. Hydrates of Hydrocarbons. PennWell, Tulsa: Pennwell Publishing Company: 1-482.

Martens C S, Berner R A . 1977. Interstitial water chemistry of long island sound sediments, 1, dissolved gases. Limnology and Oceanography, 22 (1): 10-25.

Martens C S, Klump J V. 1980. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin: methane sediment-water exchange processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44 (3): 471-490.

Martens C S, Klump J V. 1984. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin: an organic carbon budget for sediments dominated by sulfate reduction and methanogenesis. Geochemica et Cosmochimica Acta, 48 (10): 1987-2004.

Mason B, Moore C B, 1985. Grundzüge der Geochemie. Stuttgart: Ferdinand Enke Publishers.

Mastalerz M, Bustin R M , Sinclair A J. 1995. Carbon-rich material in the Erickson hydrothermal system, northern British Columbia, Canada: Origin and formation mechanisms. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 90 (4): 938-947.

Matsumoto R. 1989. Isotopically heavy oxygen-containing siderite derived from the decomposition of methane hydrate. Geology, 17 (8): 707-710.

Matsumoto R. 1990. Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin Island, northeast Canada. Geochemical Journal, 24 (3): 143-158.

Matsumoto R, Borowski W S. 2000. Gas Hydrate Estimates from Newly Determined Oxygen Isotopic Fractionation (α_{GH-IW}) and $\delta^{18}O$ anomalies of the interstitial water: leg164, Blake Ridge//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 59-66.

Matthews A, Morgans-Bell H S, Emmanuel S, et al. 2004. Controls on iron-isotope fractionation in organic-rich sediments (Kimmeridge Clay, Upper Jurassic, southern England) . Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (14): 3107-3123.

Max M O, Lowrie A. 1996. Oceanic methane hydrate: A "frontier" gas resource. Journal of Petroleum Geology, 19 (1): 41-56.

Maynard J B. 1980. Sulfur isotopes of iron sulfides in Devonian-Mississippian shales of the Appalachian Basin: control by rate of sedimentation. American Journal of Science, 280 (8): 772-786.

Mazzini A, Ivanov M K, Parnell J, et al. 2004. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids. Marine Geology, 212 (1 ~ 4): 153-181.

McDonnell S L, Max M D, Cherkis M Z, et al. 2000. Tectono-sedimentary controls on the likelihood of gas hydrate occurrence near Taiwan. Marine and Petroleum Geology, 17 (8): 929-936.

Mclver R D. 1977. Role of natural gas-important agent in geological processes. Geo. Soc. Am. Abst. Programs, 9: 1089-1090.

Mclver R D. 1982. Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 66 (6): 789-792.

Michaelis W, Seifert R, Nauhaus K, et al. 2002. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. Science, 297 (5583): 1013-1015.

Morad S, Al-Aasm I S. 1997. Conditions of rhodochrosite-nodule formation in Neogene-Pleistocene deep-sea sediments: evidence from O, C, and Sr isotopes. Sedimentary Geology, 114 (1 ~ 4): 295-304.

Murowchick J B. 1992. Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. Economic Geology, 87 (4): 1141-1152.

Murowchick J B , Barnes H L. 1986. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50 (12): 2615-2629.

Mutti M. 2000. Bulk ^{18}O and ^{13}C Records from Site 999, Columbian Basin, and Site 1000, Nicaraguan Rise (latest Oligocene to middle Miocene): Diagenesis, Link to Sediment Parameters, and Paleoceanography//Leckie R M, Sigurdsson H, Acton G D, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 165: 275-283.

Naehr T H, Rodriguez N M, Bohrmann G, et al. 2000. Methane-derived Authigenic Carbonates Associated with Gas Hydrate Decomposition and Fluid Venting above the Blake Ridge Diapir//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 285-300.

Nakai S, Halliday A N, Rea D K. 1993. Provenance of dust in the Pacific Ocean. Earth and Planetary Science letters, 119 (1 ~ 2): 143-157.

Neretin L N, Böttcher M E, Jørgensen B B, et al. 2004. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (9): 2081-2093.

Nikaido M. 1977. On the relation between methane production and sulfate reduction in bottom muds containing sea water sulfate. Geochemical Journal, 11 (4): 199-206.

Nissenbaum A. 1984. Methane derived organic matter and carbonates. Organic Geochemistry, 5 (4): 187-192.

Oberlin A. 1989. High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization. Chemistry and Physics of Carbon, 22: 1-143.



Ohfuji H , Boyle A, Prior D, et al. 2005. Structure of framboidal pyrite: an electron backscatter diffraction study. Amer. Mineral, 90 (11 ~ 12): 1693-1704.

Olausson E. 1971. Quaternary Correlations and the Geochemistry of Oozes//Funnel B M , Reidee W R. Micropaleontology of the Oceans. New York: Cambridge University Press.

Orphan V J, Hinrichs K U, Ussler W, et al. 2001a. Comparative analysis of methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria in anoxic marine sediments. Applied and Environmental Microbiology, 67 (4): 1922-1934.

Orphan V J, House C H, Hinrichs K U, et al. 2001b. Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis. Science, 293: 484-487.

Pasteris J D. 1999. Causes of the uniformly high crystallinity of graphite in large epigenetic deposits. J metamorphic Geol, 17 (6): 779-787.

Pasteris J D , Chou I M. 1998, Fluid-deposited graphitic inclusions in quartz: Comparison between KTB (German continental deep-drilling) core samples and artificially re-equilibrated natural inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (1): 109-122.

Paull C K, Chanton J P, Neumann A C, et al. 1992. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: examples from the Florida Escarpment. Palaios, 7 (4): 361-375.

Paull C K, Lorenson T D, Borowski W S, et al. 2000. Isotopic Composition of CH_4, CO_2 species, and Sedimentary Organic Matter within Samples from the Blake Ridge: gas source implications// Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 67-78.

Paull C K, Matsumoto R. 2000. Leg 164 Overview//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 3-10.

Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J. 1996. Proceedings of the Ocean Drilling Program. Initial Reports. College Station, TX, 164: 99-318.

Paull C K, Spiess F N, Ussler W III, et al. 1995. Methane-rich plumes on the Carolina continental rise: associations with gas hydrates. Geology, 23 (1): 89-92.

Pecher I A, Kukowski N, Huebscher C, et al. 2001. The link between bottom simulating reflections and methane flux into the gas hydrate stability zone new evidence fromLima Basin , Peru Margin. Earth and Planetary Science Letters, 185 (3 ~ 4): 343-354.

Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. 2001. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. Marine Geology, 177 (1 ~ 2): 129-150.

Peterson L C, Haug G H, Hughen K A, et al. 2000. Rapid changes in the hydrologic cycle of the tropical Atlantic during the last glacial. Science, 290 (5498): 1947-1951.

Pflaum R C, Brooks J M, Cox H B, et al. 1986. Molecular and Isotopic Analysis of Core Gases and Gas Hydrates, Deep Sea Drilling Project Leg 96. Initial Reports, Deep Sea Drilling Project, 96: 781-784.

Pierre C, Rouchy J M, Gaudichet A. 2000. Diagenesis in the Gas Hydrate Sediments of the Blake Ridge: mineralogy and stable isotope compositions of the carbonate and sulfide minerals//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 139-146.

Pisias N G, Rea D R. 1988. Late pleistocene paleoclimatelogy of the central equatorial Pacific: sea surface response to the southeast trade winds. Paleoceanography, 3 (1): 21-37.

Polyakov V B , Mineev S D. 2000. The use of Mossbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (5): 849-65.

Postgate J R. 1984. The Sulphate Reducing Bacteria (2nd edition) . Cambridge: Cambridge University Press.

Raiswell R. 1982. Pyrite texture, isotopic composition, and the availability of iron. American Journal of Science, 282 (8): 1244-1263.

Raiswell R, Berner R A. 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. American Journal of Science, 285 (8): 710-724.

Rantitsch G, Grogger W, Teichert C, et al. 2004. Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps. International Journal of Earth Sciences, 93 (6): 959-973.

Rao Y H. 1999. C-program for the calculation of gas hydrate stability zone thickness. Computers & Geosciences, 25 (6): 705-707.

Reeburgh W S. 1976. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. Earth and Planetary Science Letters, 28 (3): 337-344.

Reeburgh W S. 1980. Anaerobic methane oxidation: rate depth distribution in Skan Bay sediments. Earth and Planetary Science Letters, 47 (3): 345-352.

Reeburgh W S. 1982. A Major Sink and Flux Control for Methane in Marine Sediments: Anaerobic Consumption//Fanning K A, Manheim F T . The Dynamic Environment of the Ocean Floor, Lexington Books. Lexington: D. C. Heath.

Reeburgh W S. 1983. Rates of biogeochemical processes in anoxic sediments. Annual Review Earth Planetary Science, 11: 269-298.

Reynolds W N. 1968. Physical Properties of Graphite. Amsterdam: Elsevier.

Rice D D, Claypool G E. 1981. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 65 (1): 5-25.

Rickard D. 1997. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (Ⅱ) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125℃: the rate equation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (1): 115-134.

Rickard D, Luther G W. 1997. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125℃: the mechanism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (1): 135-147.



Rickard D T. 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. American Journal of Science, 275 (6): 636-652.

Ripmeester J A , Tse J S, Rateliffe C I, et al. 1987. A new clathratehydrate structure. Nature, 325 (6100): 135-136.

Ritger S, Carson B, Suess E. 1987. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water explusion along the Oregon/Washington margin. Geological Society of America Bulletin, 98 (2): 147-156.

Roberts H H, Aharon P. 1994. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of the northern Gulf of Mexico continental slope: a review of submersible investigations. Geo-Marine Letters, 14 (2~3): 135 - 148.

Roberts H H, Aharon P, Carney R, et al. 1990. Seafloor responses to hydrocarbon seeps, Louisiana Continental Slope. Geo-Marine Letters, 10 (4): 232-243.

Rodriguez N M, Paull C K, Borowski W S. 2000. Zonation of Authigenic Carbonates within Gas Hydrate-bearing Sedimentary Sections on the Blake Ridge: Offshore Southeastern North America// Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 301-312.

Sakai H, Gamo T, Ogawa Y, et al. 1992. Stable isotopic ratios and origins of the carbonates associated with cold seepage at the eastern Nankai Trough. Earth and Planetary Science Letters, 109 (3~4): 391-404.

Sassen R. 1997. Gas hydrate gardens of the Gulf of Mexico. Quarterdeck Online, Volume 5, Number 3. http: //www-ocean. tamu. edu/Quarterdeck/QD5. 3/sassen. html.

Sassen R, MacDonald I R. 1994. Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope. Organic Geochemistry, 22 (6): 1029- 1032.

Sassen R, MacDonald I R, Guinasson N L, et al. 1998. Bacterial methane oxidation in sea-floor gas hydrate: significance to life in extreme environments. Geology, 26 (9): 851-854.

Sassen R, Roberts H H, Carney R, et al. 2004. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes. Chemical Geology, 205 (3~4): 195-217.

Sawlowicz Z. 1993. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. Geologische Rundschau, 82 (1): 148-156.

Schenau S J, Passier H F, Reichart G J, et al. 2002. Sedimentary pyrite formation in the Arabian Sea. Marine Geology, 185 (3~4): 393-402.

Schidlowski M. 1995. Early Terrestrial Life: Problems of the Oldest Record//Chela-Flones, Chemical Evolution: self- organization of the macromolecules of life. USA: A Deepak Publishing Co. Hampton Va.

Schnürle P, Liu C S, Lee C S. 2006. Acoustic and shear-wave velocities in hydratebearing sediments offshore southwestern Taiwan: tomography, converted waves analysis and reverse-time migration of

OBS records. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 17 (4): 757-779.

Schoonen M A A. 2004. Mechanisms of Sedimentary Pyrite Formation//Amend J P, Edwards K J, Lyons T W. Sulfur Biogeochemistry: Past and Present. Colorado: The Geological Society of America, Inc.: 117-134.

Severmann S, Johnson C M, Beard B L, et al. 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (8): 2006-2022.

Severmann S, Lyons T W, Anbar A, et al. 2008. Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans. Geology, 36 (6): 487-490.

Shipboard Scientific Party (ODP204). 2003. Explanatory Notes//Tréhu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proceeding of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 204: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1-102.

Shyu C T, Hsu S K, Liu C S. 1998. Heat flows off southwest Taiwan: measurements over mud diapirs and estimated from bottom simulating reflectors. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 9 (4): 795-812.

Sibuet M, Olu K. 1998. Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. Deep-Sea *Research* II, 45 (1~3): 517-567.

Skulan J L, Beard B L, Johnson C M. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe (III) and hematite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66 (17): 2995-3015.

Sloan E D. 1998. Clathrate Hydrates of Natural Gases (2nd edition). New York: Dekker: 705.

Stadnitskaia A, Nadezhkin D, Abbas B, et al. 2008. Carbonate formation by anaerobic oxidation of methane: evidence from lipid biomarker and fossil 16S rDNA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72 (7): 1824-1836.

Suess E, Carson B, Ritger S D, et al. 1985. Biological communities at vent sites along subduction zone off Oregon. Biological Society Bulletin (Washington), 6: 475-484.

Suess E, Torres M E, Bohrmann G, et al. 1999. Gas hydrate destabilization: enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin. Earth and Planetary Science Letters, 170 (1~2): 1-15.

Suess E, Torres M E, Cohrmann G, et al. 2001. Sea Floor Methane Hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia Margin//Paull C K, Dillon W P. Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. Washington D. C.: American Geophysical Union.

Summerhayes C P, Bornhold B D, Embley R W. 1979. Surficial slides and slumps on the continental slopes and rises of Southwest Africa: a reconnaissance study. Marine Geology, 31 (3~4): 265-277.

Sweeney R E, Kaplan I R. 1973. Pyrite framboids formation: laboratory synthesis and marine sediments. Econ Geol, 68 (5): 618-634.

Sweeney RE, Kaplan I R. 1980. Stable isotope composition of dissolved sulfate and hydrogen sulfide in the Black Sea. Marine Chemistry, 9 (2): 145-152.



Takeuchi R, Machiyama H, Matsumoto R. 2002. Methane seep, chemosynthenic communities, and carbonate crusts on the Kuroshima Knoll, offshore Ryukyu islands. Yokohama: Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates.

Tayloy S R, Mclennan S M. 1981. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A301 (1461): 381-399.

Teichert B M A, Eisenhauer A, Bohrmann G, et al. 2003. U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Margin: recorders of fluid flow variations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (20): 3845-3857.

Theberge S M, Luther G W. 1997. Determination of the electrochemical properties of a soluble aqueous FeS species present in sulfidic solutions. Aquatic Geochemistry, 3 (3): 191-211.

Torres M E, Bohrmann G, Brown K, et al. 1999. Geochemical observations on Hydrate Ridge, Cascadia margin. Oregon State University, Data Report, 174: 99-387.

Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, et al. 1996. Barite fronts in continental margin sediments: A new look at barium mobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. Chemical Geology, 127 (1~3): 125-139.

Torres M E, Wallmann K, Trehu A M, et al. 2004. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon. Earth and Planetary Science Letters, 226 (1~2): 225-241.

Trofimuk A A, Cherskiy N V, Tsarev V P. 1979. The gas-hydrate sources of hydrocarbons. Priroda, 1: 18-27.

Turekian K K, Wedepohl K H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Bulletin of Geological Society of America, 72 (2): 175 .

Valentine D L, Blanton D C, Reeburgh W S. 2000. Hydrogen production by methanogens under low-hydrogen conditions. Arch. Microbiol. , 174 (6): 415-421.

van Cappellen P, Berner R A, 1988. A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and flourine in marine sediments: apatite precipitation. American Journal of Science, 288 (4): 289-333.

van Cappellen P, Ingall E D. 1994. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: a model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. Paleoceanography, 9 (5): 677-692.

Van Cappellen P, Wang Y. 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. American Journal of science, 296: 197-243.

Vincent E. 1981. Neogene carbonate stratigraphy of Hess Rise (central north Pacific) and paleoceanography implications. Initial report, Deep Sea Drilling Project, 62: 571-606.

von Breymann M T, Brumsack H, Emeis K C. 1992. Depositional and diagenetic behavior of barium in

the Japan Sea//Pisciotto K A, Ingle J C, von Breymann M T, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 127/128: 651-665.

von Breymann M T, Emeis K C, Camerlenghi A. 1990. Geochemistry of Sediments from the Peru Upwelling Area: Results from Sites 680, 682, 685, and 688//Suess E, von Huene R, et al. Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results, 112: 491-503.

von Rad U, Rosch H, Berner U, et al. 1996. Authigenic carbontes derived from Oxidized methane vented from the Makran accretionary prism off Pakistan. Marine Geology, 136 (1 ~2): 55-77.

Wallmann K, Linke P, Suess E, et al. 1997. Quantifying fluid flow, solute mixing, and biogeochemical turnover at cold vents of the eastern Aleutian subduction zone. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (24): 5209-5219.

Wang J S, Chen Q, Wei Q, et al. 2008. Authigenic Pyrites and Their Stable Sulfur Isotopes in Sediments from IODP311 on Cascadia Margin, Northeastern Pacific. Vancouver: Proceedings of the 6th International conference on Gas Hydrates (ICGH2008).

Wang P X, Prell L, Shipboard Scientists. 1999. Proceedings of the ocean drilling program, Initial Reports. College Station, TX, 184: 1-103.

Wang Q, Morse J W. 1996. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments. I. Pathway and morphology. Marine Chemistry, 52 (2): 99-121.

Wang S, Yan W, Song H. 2006. Mapping the thickness of the gas hydrate stability zone in the South China Sea. Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences, 17 (4): 815-828.

Watanabe Y, Matsumoto R, Lu H. 2000. Data Report: Trace Element Geochemistry of the Blake Ridge Sediments at Site 997//Paull C K, Matsumoto R, Wallace P J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164: 151-163.

Weber E T II, Owen R M, Dickens G R, et al. 1996. Quantitative resolution of continental eolian material and volcanic detritus in North Pacific surface sediment. Paleoceanography, 11 (1): 115-128.

Wehausen R, Brumsack H J. 2002. Astronomical forcing of the East Asian Monsoon mirrored by the composition of Pliocene South China Sea sediments. Earth and Planetary Science Letters, 201 (3 ~ 4): 621-636.

Wehausen R, Tian J, Brumsack H J, et al. 2003. Geochemistry of Pliocene Sediments from ODP Site 1143 (Southern South China Sea) //Prell W L, Wang P, Blum P, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 184: 1-25.

Westrich J T, Berner R A. 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested. Limnology and Oceanography, 29 (2): 236-249.

Whiticar M J, Hovland M, Kastner M, et al. 1995. Organic Geochemistry of Gases, Fluids, and Hydrates at the Cascadia Accretionary Margin//Carson B, Westbrook G K, Musgrave R J, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 146: 385-397.

Widdel F. 1988. Microbiology and Ecology of Sulfate- and Sulfurreducing bacteria//Zehnder A B



J. Biology of Anaerobic Microorganisms. New York: Willeg-Interscience Publication/John & Sons.

Wignall P B, Newton R, Brookfield M E. 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 216 (3~4): 183-188.

Wilkin R T, Arthur M A. 2001. Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematics in the Black Sea: evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the O_2-H_2S redox transition. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 (9): 1399-1416.

Wilkin R T, Barnes H L. 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (21): 4167-4179.

Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (20): 3897-3912.

Wilkin R T, Barnes H L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (2): 323-339.

Wilkin R T, Arthur M A, Dean W E. 1997. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. Earth and Planetary Science Letters, 148 (3~4): 517-525.

Wortmann U G, Bernasconi S M, Bottcher M E. 2001. Hypersulfidic deep biosphere indicates extreme sulfur isotope fractionation during single-step microbial sulfate reduction. Geology, 29 (7): 647-650.

Yefremova A G, Gritchina N D. 1981. Gas hydrates in sediments beneath seas and the problem of their exploitation. Geologiya Neftii Gaza, 2: 32-35.

Yefremova A G, Zhizhchenko B P. 1974. Occurrence of crystal hydrates of gas in sediments of modern marine basins. Doklady Akademii Nauk SSSR, 214: 1179-1181.

Zhang C L, Lanoil B. 2004. Geomicrobiology and biogeochemistry of gas hydrates and cold seeps. Chemical Geology, 205 (3~4): 187-194.

Zhang M, Hiromi K, Sun X M, et al. 2010a. Marcasite lamellae defects in pyrite framboids. Acta Mineralogica-Petrographica, 6: 746.

Zhang M, Hiromi K, Sun X M, et al. 2010b. Graphitic carbon in the pyrite rods in the sediment of South China Sea as a mineral indicator for gas hydrates. Geochimica et Cosmochimica Acta. 74 (11) (Suppl): A 1210.

Zhang M, Sun X M, Xu L, et al. 2011. Nano-sized graphitic carbon in authigenic tube pyrites from southwest Taiwan, South China Sea, and its implication for tracing gas hydrate. Chinese Science Bulletin, 56 (19): 2037-2043.

Zhu X K, Guo Y, O' Nions R K, et al. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. Nature, 412 (6844): 311-313.

Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth and planetary science Letters, 200 (1-2): 47-62.

Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. 2000. Secular variation of iron isotopes in north Atlantic Deep Water. Science, 287 (5460): 2000-2002.

Zhu Y, Huang Y, Matsumoto R, et al. 2003. Geochemical and Stable Isotopic Compositions of Pore Fluids and Authigenic Siderite Concretions from Site 1146, ODP Leg184: Implications for Gas Hydrate//Prell W L, Wang P, Blum P, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 184: 1-15.

Zhu Y, Huang Y, Zhang G. 2006. Isotopic Characteristics of Methane and Its Origin in Sediments from the South China Sea. Germany: IFM-GEOMAR, Programme and Abstracts, Methane in the Geo/Bio-System, R&D-Programme of GEOTECHNOLOGIEN, 1. Status-Seminar, 7-8: 65.

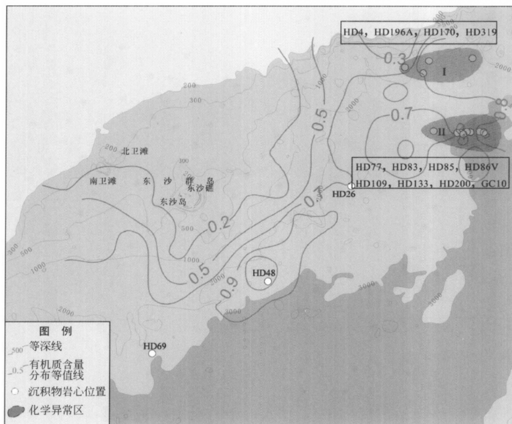
Zonenshain L P. 1987. Underwater gas source at the sea of Okhotsk bottom (in Russian) . Nature , 8: 53.

Zonenshain L P, Murdmaa I O, Baranov B V, et al. 1987. Underwater gas source in the sea of Okhotsk to the west from Paramushir Island (in Russian) . Oceanology, 27 (5): 795 .

Zopfi J, Böttcher M E, Jφrgensen B B. 2000. Early diagenesis and isotope biogeochemistry of sulfur In Thioploca-dominated sediments off Chile//Zopfi J. Sulfide Oxidation and Speciation of Sulfur Intermediates in Marine Environments. Germany: University of Bremen.

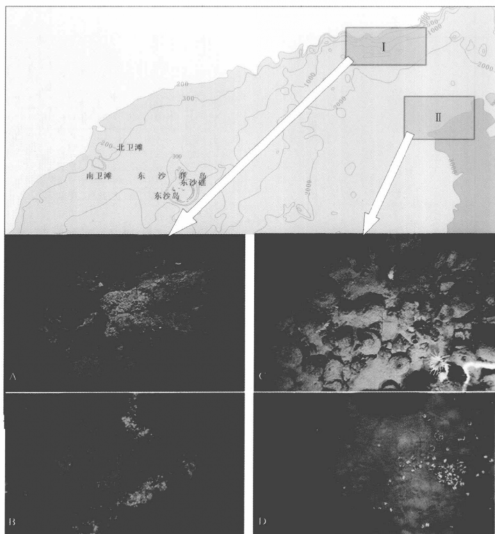
彩 图

彩图 I　南海取样站位分布图



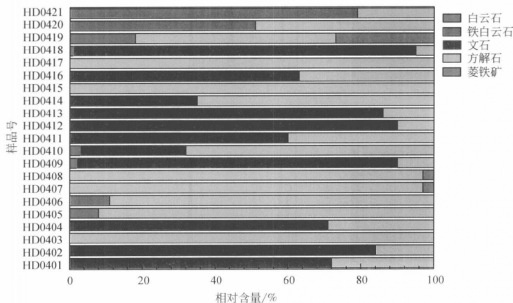
彩图Ⅱ 南海沉积物化学组分异常分布

彩图Ⅲ　南海台西南海域沉积物岩心甲烷含量分布示意图

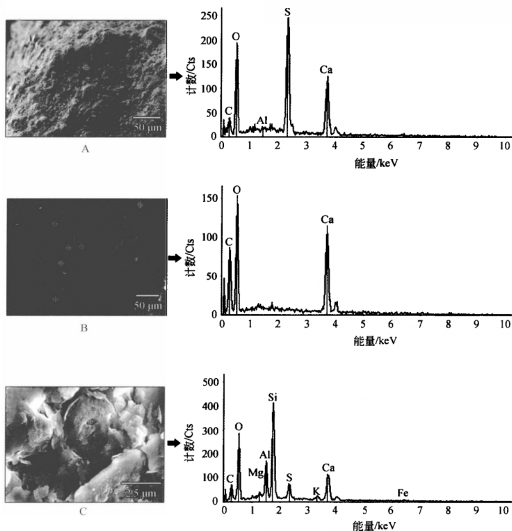


彩图Ⅳ 碳酸盐岩取样位置及沉积物表面的分布情况（SO-177 航次摄像成果）

A. 海底碳酸盐岩堆积体；B. 海底碳酸盐岩堆积体及周围双壳类、细菌群落；C. 海底碳酸盐岩烟囱；D. 海底泄气地貌及伴生的双壳类、细菌群落

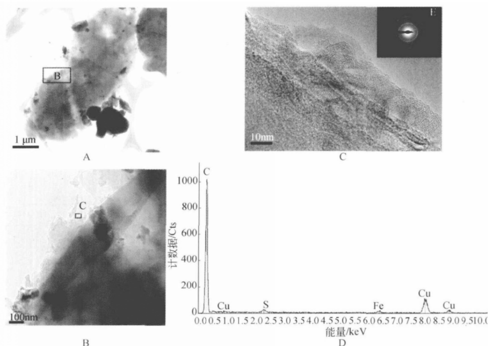


彩图Ⅴ 自生碳酸盐岩中碳酸盐矿物相对含量



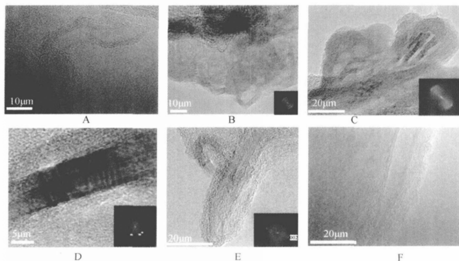
彩图Ⅵ 与黄铁矿共生的其他矿物扫描电镜图及能谱

A. 树枝状石膏；B. 碳酸盐的生物壳体；C. 碳酸盐和硅酸盐的微生物遗体



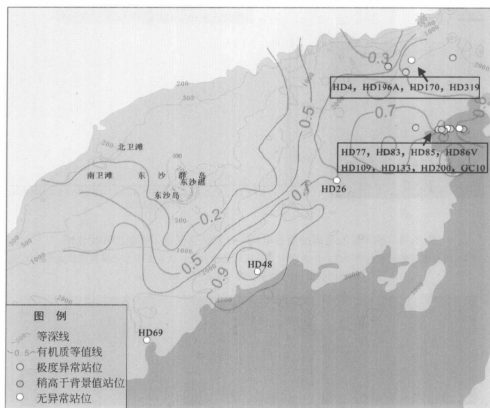
彩图Ⅶ　纳米级石墨碳的透射电镜照片及其选区电子衍射图和能谱图

A. 纳米级石墨碳的透射电镜照片；B. A 图中 B 选区局部放大图；C. B 图中 C 选区局部放大图；D. 选区能谱图；E. 电子衍射花样（样品号：GC10-16b）



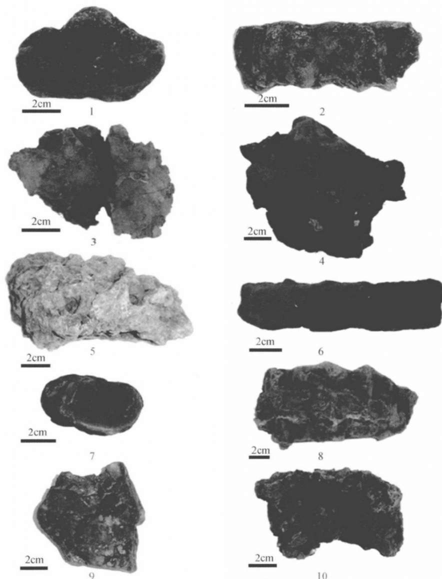
彩图Ⅷ　纳米级石墨碳的高分辨率透射电镜照片

A. 纳米石墨板，具环状结构；B. 纳米级的石墨碳；C. 生长扭曲的纳米级的石墨碳管；D. 纳米级的石墨碳的管壁；E. 纳米石墨化碳管；F. 纳米级石墨锥（A，D，E，F 样品号为 GC10-16b；B，C 样品号为 GC10-19b）



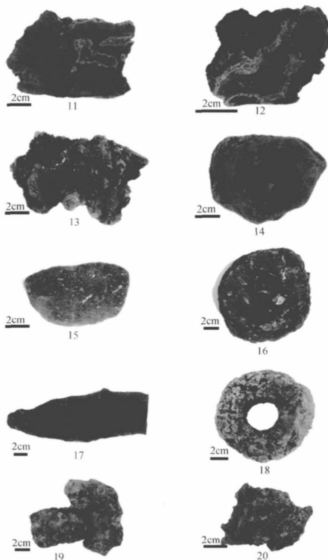
彩图Ⅸ 南海沉积物岩心黄铁矿异常分布图

彩图X　南海沉积物岩心的SMI分布



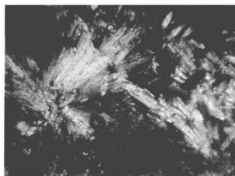
彩图XI 南海自生碳酸盐岩形貌

1. 粉砂质灰岩，烟囱状，样品号：HD0401；2. 微晶灰岩，烟囱状，表面附生褐色铁质氧化物，样品号：HD0402；3. 具亮晶方解石斑块的微晶灰岩，样品号：HD0404；4. 微晶灰岩，表面附生褐色铁质氧化物，样品号：HD0405；5. 微晶灰岩，具文石脉，样品号：HD0406；6. 泥质灰岩，烟囱状，样品号：HD0407；7. 微晶灰岩，结核状，样品号：HD0408；8. 微晶灰岩，具大量白色文石脉，样品号：HD0409；9. 泥质灰岩，结壳状，样品号：HD0410；10. 泥质灰岩，具白色文石脉，样品号：HD0411

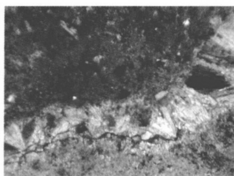


彩图XI 南海自生碳酸盐岩形貌（续）

11. 微晶灰岩，具白色文石脉，样品号：HD0412；12. 微晶灰岩，具大量白色文石脉，样品号：HD0413；13. 泥质灰岩，块状，样品号：HD0414；14. 粉砂质灰岩，烟囱状，样品号：HD0415；15. 粉砂质灰岩，结壳状，附生褐色铁质氧化物，样品号：HD0416；16. 粉砂质泥灰岩，附生褐黑色铁质氧化物，样品号：HD0417；17. 粉砂质泥灰岩、细长棒状，样品号：HD0418；18. 粉砂质泥岩，圆圈状，样品号：HD0419；19. 白云质生物碎屑灰岩，具大量生物碎屑搭建的孔隙，样品号：HD0420；20. 白云质生物碎屑灰岩，具大量生物残体，样品号：HD0421



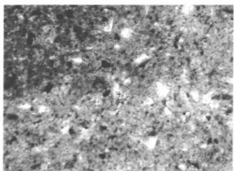
1



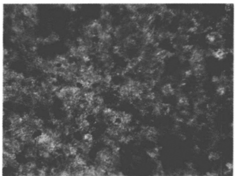
2



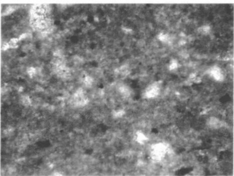
3



4



5

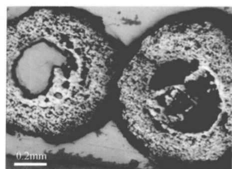


6

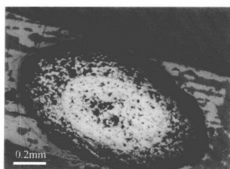
彩图Ⅻ　碳酸盐岩显微镜下照片

1. 含泥质灰岩中放射束状文石（正交偏光，×160）；2. 含泥质灰岩孔隙中文石（正交偏光，×160）；3. 泥质灰岩中的有孔虫壳体（正交偏光，×160）；4. 泥质粉砂质灰岩（单偏光，×160）；5. 白云质生物碎屑灰岩（正交偏光，×160）；6. 白云质生物碎屑灰岩（单偏光，×160）

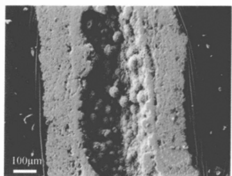




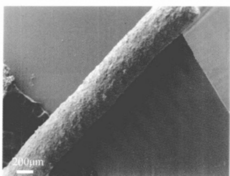
1



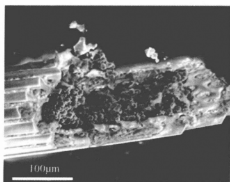
2



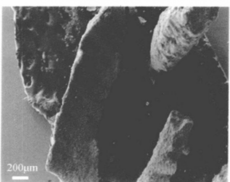
3



4



5



6

彩图XⅢ 自生黄铁矿照片

1. 管状黄铁矿的剖面图，通道构造（样品号：GC10-26b）；2. 管状黄铁矿的剖面图，致密的黄铁矿沉积在通道里（样品号：GC10-28b）；3. 管状黄铁矿的纵剖面，存在明显的流体通道（样品号：GC10-26b）；4. 自生管状黄铁矿（样品号：GC10-28b）；5. 草莓状黄铁矿填充植物碎屑（样品号：GC10-16b）；6. 扁平状的自生黄铁矿，由草莓状黄铁矿组成（样品号：GC10-14b）

40 μm
1

4 μm
2

10 μm
3

20 μm
4

2 μm
5

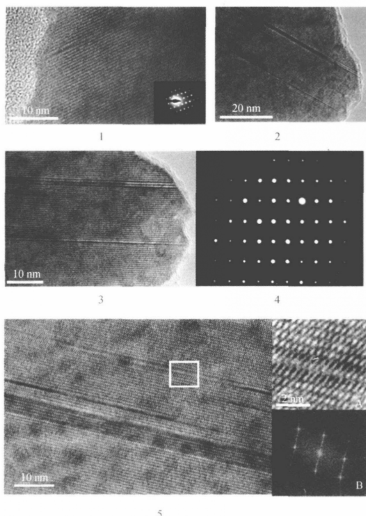
1μm
6

400 nm
7

2 μm
8

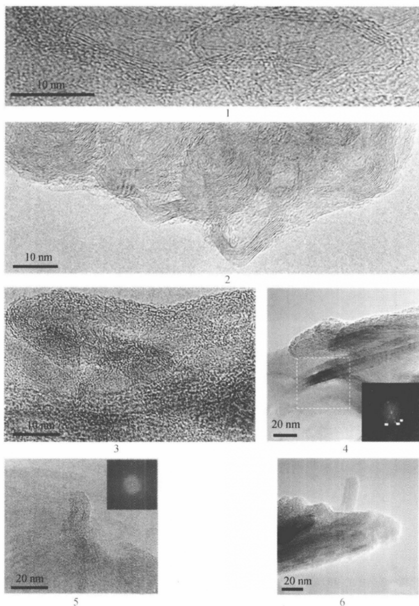
彩图XIV　自生黄铁矿中草莓状黄铁矿形貌

1. 草莓状黄铁矿聚形扫描电镜形貌图（样品号：GC10-14b）；2. 由八面体紧密堆积的草莓状黄铁矿（样品号：GC10-15b）；3. 由微小的球粒紧密堆积的草莓状黄铁矿，表面有一层生物薄膜（样品号：GC10-16b）；4. 草莓状黄铁矿以五角十二面体的方式紧密堆积（样品号：GC10-19b）；5. 草莓状黄铁矿生长有外壳结构（样品号：GC10-19b）；6. 草莓状黄铁矿微晶形态（样品号：GC10-19b）；7. 草莓状黄铁矿的微晶形态（样品号：GC10-19b）；8. 管状黄铁矿的管壁生长的草莓状黄铁矿（样品号：GC10-26b）



彩图XV　草莓状黄铁矿中黄铁矿的晶面缺陷

1. 管状黄铁矿中黄铁矿的HRTEM照片和衍射花样（样品号：GC10-16b）；2. 管状黄铁矿HRTEM照片，显示黄铁矿平行（001）面的面缺陷（样品号：GC10-19b）；3. 管状黄铁矿HRTEM照片，是图片2的放大图（样品号：GC10-19b）；4. 管状黄铁矿图3的衍射花样图（样品号：GC10-19b）；5. 管状黄铁矿的HR-TEM图，多处显示黄铁矿（001）面的面缺陷，A为正方形选取的空间滤波中平滑后的效果图，B为选取的FFT图（样品号：GC10-19b）



彩图XVI 与草莓状黄铁矿共生的纳米级的石墨碳

1. 与草莓状黄铁矿共生的似碳纳米管的 HRTEM 照片（样品号：GC10-16b）；2. 与草莓状黄铁矿共生的似碳纳米管的 HRTEM 照片（样品号：GC10-19b）；3. 与草莓状黄铁矿共生的似碳纳米管的 HRTEM 照片（样品号：GC10-16b）；4. 纳米级的石墨碳板（样品号：GC10-16b）；5. 纳米级的石墨碳和选取 FFT 图（样品号：GC10-16b）；6. 纳米级的石墨碳管，中间中空（样品号：GC10-16b）